PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 22 — 15. November 1932 — Redaktionsschluß für Nr. 24 am 1. Dezember 1932. — 33. Jahrgang

INHALT:

Originalmitteilungen:

P. Debye, Zerstreuung von Licht durch Schallwellen. S. 849.

M. J. Druyvesteyn, Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der positiven Säule. S. 856.

Vorträge u. Diskussionen des VIII. Deutschen Physikertages in Bad Nauheim, vom 20.—24. September 1932:

R. Peierls, Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen. S. 864.

E. Vogt, Zum Dia- und Paramagnetismus der Metalle. S. 864.

H. Auer, Kritische Untersuchungen über die Bestimmung paramagnetischer Ionenmomente in Lösungen. S. 869.

S. Valentiner u. G. Becker, Über die magnetischen Eigenschaften des Systems *Mn—Cu—Al*. S. 872.

W. Kluge, Versuche über den selektiven Photoeffekt und die optische Absorption an zusammengesetzten Photokathoden. S. 873.

O. Deutschbein, Über die Spektren des Chroms in Kristallen. S. 874.

R. Tomaschek, Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren in festen Körpern. Mit Tafel VIII. S. 878.

W. Hanle u. K. Larché, Elektronen-, Ionen- und Atomstoßleuchten. S. 884.

W. Weizel, Der Hittorfsche Dunkelraum und die erste Kathodenschicht einer Glimmentladung. S. 887.

W. Finkelnburg, Lichtanregung und Emission im Wasserstoffunken bei erhöhtem Druck. S. 888.

E. Lübcke, Über Untersuchungen an Quecksilberdampf-Entladungen. S. 890.

K. Siebertz, Über $\frac{\varepsilon}{\mu}$-Messungen an Fadenstrahlen. S. 895.

E. Brüche u. H. Johannson, Einige neue Kathodenuntersuchungen mit dem elektrischen Elektronenmikroskop. Mit Tafel IX. S. 898.

J. Mattauch, Über neue Methoden der Massenspektrometrie. Mit Tafel X. S. 899.

Besprechungen:

H. Dingler, Der Glaube an die Weltmaschine und seine Überwindung. S. 903.

C. Drucker u. E. Proskauer, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch. Bd. I. S. 903.

W. W. Meißner, Chemischer Handatlas. Anorganische Chemie unter besonderer Berücksichtigung von Atomphysik und Atomchemie. S. 904.

W. Heisenberg, Les principes physiques de la Théorie des Quanta. S. 904.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Systemnummer 58. Kobalt: Teil A. S. 904.

Personalien. S. 904.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1932/33. S. 904.

Berichtigung. S. 904.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Zerstreuung von Licht durch Schallwellen.

Von P. Debye.

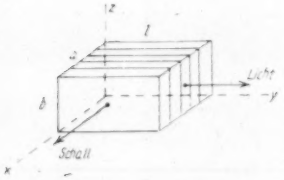
§ 1. Einleitung.

Vor einiger Zeit konnte ich zusammen mit F. W. Sears zeigen, daß eine Flüssigkeit, in der sich hochfrequente Schallwellen fortpflanzen, durchgehendes Licht in starkem Maße zerstreut. Außerdem treten Interferenzerscheinungen auf, die vollkommen denen analog sind, die man an einem gewöhnlichen Strichgitter beobachtet, und wobei die Wellenlänge der Schallwellen in der Flüssigkeit dieselbe Rolle spielt wie die Gitterkonstante des Strichgitters[1]). Schon in der Veröffentlichung mit Sears wurde darauf hingewiesen, daß eine befriedigende Theorie der Erscheinung nur dann erreicht wird, wenn man den Effekt als Volumeffekt auffaßt, zu dem jedes beleuchtete Volumelement der Flüssigkeit seinen Beitrag liefert. Selbst so aber werden noch nicht alle Einzelheiten wiedergegeben, wenigstens solange man die Störung der Lichtwellen durch die Schallwellen als kleine Größe erster Ordnung behandelt. In der Tat stellt sich heraus, daß schon Schallwellen von relativ kleinen Amplituden sehr starke Rückwirkungen auf die Lichtfortpflanzung verursachen. Daher kommt es, daß eine vollständige Theorie sich nicht begnügen kann mit der Berechnung von Störungen erster Ordnung, sondern zu besseren Näherungen fortschreiten muß. Eine praktische Folge der Stärke jener Rückwirkungen ist die große Lichtstärke der Interferenzerscheinungen, die ohne weiteres einem größeren Auditorium als Projektion vorgeführt werden können.

1) P. Debye and F. W. Sears, Proc. Nat. Acad. Washington **18**, 409, 1932 (communicated April 23, 1932); P. Debye, Sächs. Akad. Math. Kl. **84**, 125, 1932. Unabhängig von uns und nahezu gleichzeitig wurde dieselbe Beobachtung gemacht von R. Lucas et P. Biquard, C. R. **194**, 2132, 1932 (séance du 6 mai 1932, publiée 13 juin 1932).

Im folgenden werde ich die Resultate zusammenstellen, welche die Theorie der Erscheinung liefert, einmal um eine Abschätzung der zerstreuten Intensität zu ermöglichen und damit gleichzeitig die Stärke der Rückwirkung theoretisch zu erhärten, andererseits aber auch wegen der interessanten Ausblicke mehr mathematischer Natur, welche die Notwendigkeit höherer Näherungen eröffnet.

Der eingehenden Diskussion der Interferenzerscheinung lege ich folgenden Fall zugrunde. Die Schallwellen mögen sich etwa in einem Troge mit rechteckigem Querschnitte mit den Dimensionen b und l in der x-Richtung fortpflanzen. Senkrecht oder nahezu senkrecht zur Richtung der Schallfortpflanzung wird ein paralleles Licht-



bündel durchgeschickt vom rechteckigen Querschnitte der Dimensionen a und b. Nach Durchgang kann man sich die Parallelstrahlenbündel, welche vom beleuchteten Parallelepiped ausgehen, etwa durch eine Linse vereinigt und auf einen Schirm projiziert denken. Uns interessiert die Lichtverteilung auf diesem Schirm. In bekannter Weise können wir diese Lichtverteilung diskutieren, indem wir uns in einen sehr großen Abstand R vom beleuchteten Parallelepiped begeben und die Lichtverteilung auf der Kugel vom Radius R betrachten.

§ 2. Allgemeine Grundlage für die Berechnung des Streufeldes.

Wir nehmen an, daß in einem Medium der Dielektrizitätskonstanten ε zeitlich veränderliche Ladungen der Dichte ϱ und Ströme mit der Stromdichte $\mathfrak{J}$ vorhanden sind, innerhalb eines begrenzten räumlichen Bereiches. Wir fragen nach dem elektromagnetischen Felde $\mathfrak{E}$, $\mathfrak{H}$, das man in größerem Abstande R von diesem Bereiche im Medium beobachten wird[1]).

1) Beim Experiment treten die Streustrahlen aus der Flüssigkeit in die Luft aus. Man muß natürlich bei der Diskussion der beobachteten Beugungswinkel der Interferenzstreifen die bei jenem Austritt auftretende Brechung nachträglich mit in Rechnung setzen.

Für jenes Feld gelten die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} &= -\operatorname{rot}\mathfrak{E}\,, \quad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0\,,\\ \frac{4\pi}{c}\mathfrak{J} + \frac{\varepsilon}{c}\dot{\mathfrak{E}} &= \operatorname{rot}\mathfrak{H}\,, \quad \varepsilon\operatorname{div}\mathfrak{E} = 4\pi\varrho\,. \end{aligned}\right\} \tag{1}$$

Bekanntlich erhält man das von den Ladungen ϱ und Strömen $\mathfrak{J}$ erzeugte Feld am einfachsten, indem man ein skalares Potential V und ein Vektorpotential $\mathfrak{A}$ einführt, aus denen die Feldstärken $\mathfrak{E}$ und $\mathfrak{H}$ abgeleitet werden können mittels der Formeln

$$\mathfrak{H} = \operatorname{rot}\mathfrak{A}\,, \quad \mathfrak{E} = -\frac{\dot{\mathfrak{A}}}{c} - \operatorname{grad} V\,. \tag{2}$$

Macht man die erlaubte zusätzliche Festsetzung, daß

$$\operatorname{div}\mathfrak{A} = -\frac{\varepsilon}{c}\dot{V}$$

sein soll, so folgen für die Potentiale die bekannten Gleichungen

$$\left.\begin{aligned} \Delta\mathfrak{A} - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{\mathfrak{A}} &= -4\pi\frac{\mathfrak{J}}{c}\,,\\ \varepsilon\left(\Delta V - \frac{\varepsilon}{c^2}\ddot{V}\right) &= -4\pi\varrho\,. \end{aligned}\right\} \tag{3}$$

Wir wollen nun annehmen, daß alle Erscheinungen periodisch sind mit der Frequenz ω und setzen deshalb

$$\varrho = \bar{\varrho}e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{J} = \bar{\mathfrak{J}}e^{i\omega t}, \quad \mathfrak{A} = \bar{\mathfrak{A}}e^{i\omega t} \quad \text{usw.} \tag{4}$$

Ist dann dv ein Volumelement des Raumes, in dem Ströme und Ladungen vorhanden sind und D der Abstand von diesem Element bis zum Beobachtungspunkt, so folgt bekanntlich aus (3), daß

$$\bar{\mathfrak{A}} = \int\frac{\bar{\mathfrak{J}}}{c}\frac{e^{-ikD}}{D}\,dv \quad \text{und} \quad \bar{V} = \int\frac{\bar{\varrho}}{\varepsilon}\frac{e^{-ikD}}{D}\,dv\,. \tag{5}$$

Wir machen nun die Annahme, daß der Beobachtungspunkt weit entfernt ist von dem Raumteil, in dem das elektromagnetische Feld erzeugt wird, und nennen den Abstand R, wobei es jetzt nicht mehr darauf ankommt, von welchem Punkte des Raumteiles aus wir den Abstand rechnen. Außerdem charakterisieren wir die Richtung von R, d. h. die Beobachtungsrichtung durch einen Einheitsvektor $\mathfrak{S}$ in dieser Richtung. Unter diesen Umständen können wir die

Darstellungen (5) für die Potentiale ersetzen durch die einfacheren Formeln:

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{A}} &= \frac{e^{-ikR}}{R}\int \frac{\overline{\mathfrak{J}}}{c}\, e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{r})}\,dv \\ \text{und}\qquad \overline{V} &= \frac{e^{-ikR}}{R}\int \frac{\overline{\varrho}}{\varepsilon}\, e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{r})}\,dv\,. \end{aligned}\right\} \qquad (5')$$

Sowohl in (5) wie in (5′) ist k eine Abkürzung für

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}\,;$$

durch $(\mathfrak{S}\mathfrak{r})$ wird ferner das skalare Produkt von $\mathfrak{S}$ und $\mathfrak{r}$ angedeutet, während $\mathfrak{r}$ der Vektor ist, welcher vom gewählten Nullpunkt innerhalb des streuenden Raumteiles bis zum jeweilig betrachteten Volumelement dv reicht.

Von den Formeln (5′) ausgehend können wir nun das Feld mittels der in (2) angedeuteten Differentiationen berechnen. Das Endresultat ist

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{E}} &= -i\,\frac{\omega}{c^2}\,\frac{e^{-ikR}}{R}\int \{\overline{\mathfrak{J}} - \mathfrak{S}\,(\overline{\mathfrak{J}}\mathfrak{S})\}\, e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{r})}\,dv\,, \\ \overline{\mathfrak{H}} &= -i\,\frac{\omega}{c^2}\sqrt{\varepsilon}\,\frac{e^{-ikR}}{R}\int [\mathfrak{S}\overline{\mathfrak{J}}]\, e^{ik(\mathfrak{S}\mathfrak{r})}\,dv\,. \end{aligned}\right\} \qquad (6)$$

Das Feld ist also durch die räumliche Verteilung der Stromdichten allein bestimmt und dies ist, wie man im Laufe der Ableitung sieht, eine Folge der allgemeingültigen Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \varrho}{\partial t} + \operatorname{div}\mathfrak{J} = 0\,. \qquad (7)$$

Die Formeln (6) bringen zum Ausdruck, daß sowohl $\mathfrak{E}$ wie $\mathfrak{H}$ senkrecht auf R stehen, daß sie senkrecht aufeinander sind, und daß ihre Amplituden, absolut genommen, sich wie 1 zu $\sqrt{\varepsilon}$ verhalten. Außerdem wird die Polarisation der Streustrahlung dadurch wiedergegeben, daß nach den Formeln (6) stets nur die Komponente von $\mathfrak{J}$ senkrecht zu $\mathfrak{S}$ (und daher auch R) für die Feldstärken maßgebend ist.

§ 3. Das durch Schallwellen erzeugte Streufeld.

Gehen Schallwellen durch die Flüssigkeit, so sind damit Dichteschwankungen verknüpft, und die Dichteschwankungen erzeugen ihrerseits wieder Schwankungen der Dielektrizitätskonstanten (oder auch des Brechungsexponenten). Die so entstandene optische Inhomogenität des Mediums wird für den Streueffekt verantwortlich gemacht. Das ist nichts anderes als die schon von A. Einstein[1]) gemachte Annahme, als es sich darum handelte, die Streuung des Lichtes durch eine unbeeinflußte Flüssigkeit zu berechnen. Nur sind in diesem Falle die Schwankungen eine Folge der molekularen Wärmebewegung. Nebenbei mag bemerkt werden, daß in der ursprünglichen Einsteinschen Theorie noch nicht darauf geachtet wurde, daß die Schwankungen in benachbarten Volumelementen nicht gänzlich unabhängig voneinander sind. In der Tat hat die Wärmebewegung eines Moleküls Korrelationen mit den Bewegungen der umgebenden Moleküle. Dieses wird in einem festen Körper nach P. Debye exakt dadurch zum Ausdruck gebracht, daß die gesamte Bewegung eines Moleküls aufgebaut wird durch Superposition von Schallwellen, die sich durch den ganzen Körper hindurch erstrecken. Das wurde von L. Brillouin[1]) zu der Einsteinschen Theorie hinzugenommen. Die Folge war, daß das zerstreute Licht nicht mehr genau dieselbe Wellenlänge wie das primäre Licht haben kann. Ist die Primärstrahlung konzentriert in einer einzigen Spektrallinie, so sollte die Streustrahlung ein Dublett darstellen.

Neuere Versuche von Groß[2]), sowie von Meyer und Ramm[3]) haben in der Tat diesen Effekt sichergestellt. Dieselbe Ursache, welche bei tiefen Temperaturen das T^3-Gesetz für die spezifischen Wärmen bedingt, ist also hier wirksam für die Aufspaltung der ursprünglichen Spektrallinie.

Geschieht die Streuung nicht in einem festen Körper, sondern in einer Flüssigkeit, so wird, wie das Experiment zeigt, auch ein wesentlicher Teil des Lichtes mit unveränderter Wellenlänge zerstreut. Es entsteht also jetzt ein Triplett. Die Tatsache der Aufspaltung überhaupt zeigt, daß auch in einer Flüssigkeit die Molekularbewegung noch sehr ähnlich der in einem festen Körper ist (langsame, fortschreitende Bewegung mit übergelagerten Schwingungen). Die mittlere Linie des Tripletts mit unveränderter Wellenlänge mag teilweise herrühren von dem Unterschiede, der immerhin in der Bewegung besteht zwischen dem ortsfesten Molekül des festen Körpers und dem wandernden Molekül der Flüssigkeit. Eine andere Ursache ist, wie ich glaube, darin zu suchen, daß optische Inhomogenitäten in einer Flüssigkeit entstehen können ohne gleichzeitige Dichteänderungen. Da im allgemeinen jedes Molekül in seiner Dispersionswirkung durch ein

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. **33**, 1275, 1910.

1) L. Brillouin, Annales de physique **17**, 88, 1922.

2) Groß, Zeitschr. f. Phys. **63**, 685, 1930; Naturwiss. **18**, 718, 1930; Nature **126**, 201, 400, 603, 1930; **129**, 722, 1932.

3) Meyer u. Ramm, Physik. Zeitschr. **33**, 270, 1932.

Polarisationsellipsoid repräsentiert werden muß, genügen schon Orientierungsschwankungen allein, um in der Flüssigkeit von Ort zu Ort veränderliche, quasi kristallinische optische Eigenschaften zu erzeugen, welche ebenfalls Streuung bedingen müssen. Dieser Umstand ist auch in der Brillouinschen Theorie noch nicht berücksichtigt[1]).

In unserem Falle können wir von den thermischen Schwankungen ganz absehen und als einzige Ursache für die Streuung die von der künstlichen Schallwelle erzeugten, alles andere überwiegenden Dichteschwankungen annehmen.

Es sei nun die Dielektrizitätskonstante des Mediums

$$\varepsilon = \varepsilon_0 + \varepsilon_1 , \tag{8}$$

wobei also ε_1 die Schwankungen mißt, welche durch die Schallwelle hervorgebracht werden, sodaß ε_1 eine von Ort und Zeit abhängige kleine Größe ist. Wir können dann das ganze elektromagnetische Feld $\mathfrak{E}, \mathfrak{H}$ zerlegen in zwei Bestandteile

$$\mathfrak{E} = \mathfrak{E}_0 + \mathfrak{E}_1 , \qquad \mathfrak{H} = \mathfrak{H}_0 + \mathfrak{H}_1 \tag{9}$$

und nun damit eingehen in die Maxwell-Lorentzschen Gleichungen der Form

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}} &= -\operatorname{rot}\mathfrak{E}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{H} = 0, \\ \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{T}} &= \operatorname{rot}\mathfrak{H}, \quad \operatorname{div}\mathfrak{T} = 0, \end{aligned}\right| \qquad \mathfrak{T} = \varepsilon\mathfrak{E}. \tag{10}$$

Begnügen wir uns dann mit einer Näherung erster Ordnung und bedenken, daß $\mathfrak{E}_0, \mathfrak{H}_0$ Lösungen der Gleichungen darstellen für $\varepsilon = \varepsilon_0$, so erhalten wir für das Streufeld die Bestimmungsgleichungen:

$$\left.\begin{aligned} \frac{1}{c}\dot{\mathfrak{H}}_1 &= -\operatorname{rot}\mathfrak{E}_1, \\ \operatorname{div}\mathfrak{H}_1 &= 0, \\ \frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0) + \frac{\varepsilon_0}{c}\dot{\mathfrak{E}}_1 &= \operatorname{rot}\mathfrak{H}_1, \\ \operatorname{div}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0) + \varepsilon_0 \operatorname{div}\mathfrak{E}_1 &= 0. \end{aligned}\right| \tag{11}$$

Ein Vergleich mit den allgemeinen Gleichungen (1) zeigt nun sofort, daß das Streufeld $\mathfrak{E}_1, \mathfrak{H}_1$ verursacht wird durch Ströme $\mathfrak{J}$ und Dichten ϱ von der Größe

$$\mathfrak{J} = \frac{1}{4\pi}\frac{\partial}{\partial t}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0), \quad \varrho = -\frac{1}{4\pi}\operatorname{div}(\varepsilon_1\mathfrak{E}_0). \tag{12}$$

Man bestätigt übrigens ohne weiteres, daß $\mathfrak{J}$ und ϱ der Kontinuitätsgleichung (7) genügen, wie es sein muß.

Im vorhergehenden § 2 sahen wir, wie das Streufeld berechnet werden kann für irgendeine Stromverteilung. Wir brauchen also nur jene Formeln auf den hier vorliegenden Fall zu übertragen.

Hat die Schallwelle die Frequenz Ω und bewegt sie sich in einer Richtung, die durch den Einheitsvektor $\mathfrak{Z}^*$ gekennzeichnet ist, so kann ε_1 dargestellt werden in der Form

$$\varepsilon_1 = \delta e^{i\Omega t} e^{-iK(\mathfrak{Z}^* r)}. \tag{13}$$

Dabei ist

$$K = \frac{\Omega}{q}, \tag{13'}$$

wenn q die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwelle bedeutet.

Die primäre Lichtwelle der Amplitude $\mathfrak{P}$ (vektoriell genommen), der Frequenz ω und der durch den Einheitsvektor $\mathfrak{Z}_0$ gekennzeichneten Fortpflanzungsrichtung wird dargestellt durch

$$\mathfrak{E}_0 = \mathfrak{P} e^{i\omega t} e^{-ik(\mathfrak{Z}_0 r)} \tag{14}$$

mit

$$k = \frac{\omega}{c}\sqrt{\varepsilon}. \tag{14'}$$

Berücksichtigen wir, daß in der üblichen Weise mit den Darstellungen für ε_1 und $\mathfrak{E}_0$ eigentlich die reellen Teile der rechts in (13) und (14) stehenden Ausdrücke gemeint sind, so ergibt sich in der entsprechenden Schreibweise

$$\varepsilon_1\mathfrak{E}_0 = \frac{\delta\mathfrak{P}}{2}\left| e^{i((\omega+\Omega)t - k(\mathfrak{Z}_0 + K\mathfrak{Z}^* r))} + e^{i((\omega-\Omega)t - k(\mathfrak{Z}_0 - K\mathfrak{Z}^* r))} \right|. \tag{15}$$

Nach (12) erhalten wir also den Strom $\mathfrak{J}$ zusammengesetzt aus zwei Bestandteilen

$$\mathfrak{J} = \mathfrak{J}' + \mathfrak{J}'' \tag{16}$$

mit

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{J}' &= i\frac{\delta}{8\pi}(\omega+\Omega)\mathfrak{P} e^{i((\omega+\Omega)t - k(\mathfrak{Z}_0 + K\mathfrak{Z}^* r))}, \\ \mathfrak{J}'' &= i\frac{\delta}{8\pi}(\omega-\Omega)\mathfrak{P} e^{i((\omega-\Omega)t - k(\mathfrak{Z}_0 - K\mathfrak{Z}^* r))}. \end{aligned}\right| \tag{16'}$$

Schon hier zeigt sich also die Aufspaltung der ursprünglichen Frequenz ω in ein Dublett $\omega \pm \Omega$.

1) Nebenbei mag bemerkt werden, daß die von Brillouin in seiner Arbeit versuchte Anwendung seiner Ergebnisse auf die Streuung von Röntgenstrahlen nicht zulässig ist. Die Schwankungen der optischen Eigenschaften, die hier die wesentliche Rolle spielen, sind bei diesen kurzen Wellen hauptsächlich bedingt durch die Elektronenstruktur der Moleküle und werden kaum merklich geändert durch die Molekularbewegung.

Zerlegen wir die elektrische Feldstärke $\mathfrak{E}_1$ des Streufeldes entsprechend in zwei Bestandteile

$$\mathfrak{E}_1 = \mathfrak{E}_1' + \mathfrak{E}_1'' \qquad (17)$$

und setzen wir

$$\left.\begin{aligned} \mathfrak{C}_1' &= \overline{\mathfrak{C}_1'}\, e^{i(\omega+\Omega)t}, \\ \mathfrak{C}_1'' &= \overline{\mathfrak{C}_1''}\, e^{i(\omega-\Omega)t}, \end{aligned}\right| \qquad (17')$$

so wird nach (6):

$$\left.\begin{aligned} \overline{\mathfrak{C}_1'} &= \frac{\delta}{8\pi}\,\frac{\omega\,(\omega+\Omega)}{c^2}\,\frac{e^{-ikR}}{R}\,\Big|\mathfrak{P} - \mathfrak{T}\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{T})\Big|\int e^{i(k\,\mathfrak{s}-K\,\mathfrak{T}^*,\,v)}\,dv\,, \\ \overline{\mathfrak{C}_1''} &= \frac{\delta}{8\pi}\,\frac{\omega\,(\omega-\Omega)}{c^2}\,\frac{e^{-ikR}}{R}\,\Big|\mathfrak{P} - \mathfrak{T}\,(\mathfrak{P}\,\mathfrak{T})\Big|\int e^{i(k\,\mathfrak{s}+K\,\mathfrak{T}^*,\,v)}\,dv\,. \end{aligned}\right| \qquad (18)$$

Der Vektor $\mathfrak{s}$ hat dabei die Bedeutung

$$\mathfrak{s} = \mathfrak{T} - \mathfrak{T}_0\,, \qquad (19)$$

er stellt also die vektorielle Differenz dar der beiden Einheitsvektoren $\mathfrak{T}_0$ resp. $\mathfrak{T}$, in Richtung des Primärstrahles resp. des Streustrahles. Ist der Winkel zwischen diesen beiden Richtungen gleich ϑ, so findet man leicht für den Absolutbetrag s den Wert

$$|\mathfrak{s}| = s = 2\sin\frac{\vartheta}{2}\,. \qquad (19')$$

Damit ist das Streufeld vollständig bekannt.

In der Brillouinschen Theorie, wo es sich um die Streuung durch thermische Schallwellen handelt, sind alle möglichen Richtungen $\mathfrak{T}^*$ dieser Wellen und ein ausgedehnter Bereich von Frequenzen möglich. In diesem Falle hat man also nur die Feldstärken zu berechnen, nachträglich in (18) noch über alle jene Schallwellen zu summieren. Die Abmessungen des Volumens, über welche die Integration in (18) zu erstrecken ist, können aber in diesem Falle stets als sehr groß gegen die Wellenlängen Λ der Schallwellen angesehen werden. Infolgedessen tritt eine große Vereinfachung ein. Betrachtet man z. B. etwa den ersten Bestandteil des Streufeldes in (18), so wird nur dann ein in Betracht kommender Wert der entsprechenden Feldstärke zustande kommen, wenn die Bedingung

$$k\mathfrak{s} - K\mathfrak{T}^* = 0 \qquad (19)$$

erfüllt ist. Nur dann nämlich ist die zu integrierende Exponentialfunktion überall gleich 1; in jedem anderen Falle werden die einzelnen Raumteile positive und negative Beiträge liefern, die sich im ganzen gegenseitig aufheben. Die Bedingung (19) bedeutet geometrisch, daß das in einer bestimmten Richtung ϑ zerstreute Licht als in gewöhnlichem Sinne optisch reflektiert angesehen werden kann an Schallwellen geeigneter, durch das Reflexionsgesetz bedingter Richtung. Sie legt ferner die Wellenlänge Λ dieser Wellen fest durch die zwischen den Absolutbeträgen bestehende Beziehung:

$$s = \frac{K}{k} = \frac{\lambda}{\Lambda} \qquad (20)$$

oder anders geschrieben

$$2\Lambda\sin\frac{\vartheta}{2} = \lambda\,. \qquad (20')$$

Dieses ist genau die Braggsche Bedingung für reflektierende Ebenen im jeweiligen Abstand Λ. Nur insofern ist ein Unterschied mit der gewöhnlichen Formulierung vorhanden, als ganzzahlige Vielfache der Lichtwellenlänge λ in der Bedingung (20′) nicht auftreten. Das bedeutet, daß an Schallwellen nur eine Reflexion erster Ordnung möglich ist, und das ist eine Folge der Tatsache, daß die zerstreuenden Dichteschwankungen rein periodisch im Raume verteilt sind.

Die betrachtete zerstreute Lichtwelle hat nicht mehr die Frequenz ω, sondern $\omega + \Omega$, und da nach der Definition von k und K zusammen mit Formel (20):

$$\frac{\Omega}{\omega} = \frac{K}{k}\,\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}} = 2\,\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}\,,$$

so bedeutet dieses, daß wir an Stelle der primären Frequenz ω die veränderte Frequenz

$$\omega\left(1 + 2\,\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}\right) \qquad (21)$$

beobachten werden. Die Vorstellung der Reflexion an Schallwellen ist demnach sogar soweit zutreffend, daß auch der Dopplereffekt, verursacht durch die Geschwindigkeit der Schallwellen, in Erscheinung tritt. Der zweite Teil des Streufeldes in (18) würde die Frequenz

$$\omega\left(1 - 2\,\frac{q}{c/\sqrt{\varepsilon_0}}\sin\frac{\vartheta}{2}\right) \qquad (21')$$

haben, sodaß mittels der Formeln (21) und (21′) dargestellt wird, wie es nach Brillouin zu erklären ist, daß die gewöhnliche Streuung zu einer Aufspaltung der ursprünglichen Linie in ein Dublett führen sollte.

In dem Falle, den wir hier zu diskutieren haben, ist indessen die Sachlage anders. Wir haben nur eine einzige, künstlich erzeugte Schallwelle, die von Bedeutung ist. Würden wir das Brillouinsche Resultat ohne weiteres übertragen, so würden wir nur dann merkliche

Streuung erwarten, wenn das einfallende Licht genau im richtigen Winkel [nach (20′) zu berechnen] auf die Schallwellen auftreffen würde. Das Experiment zeigt dagegen, daß Zerstreuung auch auftritt, wenn dieser Winkel nicht eingehalten wird, und daß ferner das Streulicht stets einen endlichen Winkelbereich ausfüllt, in dem dann gleichzeitig Intensitätsmaxima und -minima vorhanden sind. Unsere Behauptung ist, daß dieses kein Widerspruch zu den Grundlagen darstellt, sondern nur die Annahme: das streuende Volumen sei groß genug, um den Integralen in (18) nur für ganz bestimmte Werte von $\mathfrak{s}$ [Gleichung (19)] einen merklichen Wert zu verschaffen, nicht mehr zutreffend ist. Im nächsten Paragraph wollen wir in diesem Sinne die Darstellungen (18) für das Streufeld verwenden, um die beobachteten Interferenzerscheinungen zu erklären.

§ 4. Theorie der beobachteten Interferenzen.

Wir beziehen uns auf den in der Fig. dargestellten, der praktischen Anordnung entsprechenden Fall und beschränken uns zunächst auf die eine Hälfte des Streufeldes mit der Frequenz $\omega + \Omega$, dessen Feldstärke durch $\overline{\mathfrak{E}}'$ in Gleichung (18) gemessen wird. Setzen wir abkürzend für den Vektor $k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^*$ die Bezeichnung $\mathfrak{v}$ mit den drei Komponenten v_1, v_2, v_3, so hat das in (18) vorkommende Integral die Form

$$\int e^{i(k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^*, \mathfrak{v})}\, d\mathfrak{v} = \int e^{i(v_1 x + v_2 y + v_3 z)}\, dx\, dy\, dz\,. \quad (22)$$

Da die Integration über das Parallelepiped mit den Seitenlängen a, l, b zu erstrecken ist, erhält man sofort für seinen Wert die Darstellung

$$\int e^{i(v_1 x + v_2 y + v_3 z)}\, dx\, dy\, dz = V \frac{\sin\frac{v_1 a}{2}}{\frac{v_1 a}{2}} \frac{\sin\frac{v_2 l}{2}}{\frac{v_2 l}{2}} \frac{\sin\frac{v_3 b}{2}}{\frac{v_3 b}{2}}\,, \quad (22')$$

wenn mit $V = alb$ das beleuchtete Volumen bezeichnet wird[1]).

Wir wollen jetzt für die Diskussion den Spezialfall betrachten, daß das primäre Licht genau parallel der y-Richtung verläuft. Der zugehörige Richtungsvektor $\mathfrak{S}_0$ hat dann die drei Komponenten 0, 1, 0. Die Beobachtungsrichtung $\mathfrak{S}$ soll beliebig sein und durch die drei Richtungskosinus α, β, γ charakterisiert werden. Der Vektor $\mathfrak{s} = \mathfrak{S} - \mathfrak{S}_0$ hat dann die drei Komponenten $\alpha, \beta - 1, \gamma$. Schließlich soll sich der Schall in Richtung der x-Achse fortpflanzen, so daß die drei Komponenten von $\mathfrak{S}^*$ gleich 1, 0, 0 sind. Der im Integral vorkommende Vektor $\mathfrak{v} = k\mathfrak{s} - K\mathfrak{S}^*$ hat dann die drei Komponenten $2\pi\left(\frac{\alpha}{\lambda} - \frac{1}{\Lambda}\right)$, $2\pi\frac{\beta - 1}{\lambda}$, $2\pi\frac{\gamma}{\lambda}$, da $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ und $K = \frac{2\pi}{\Lambda}$, falls mit λ resp. Λ die Wellenlängen der Lichtwellen resp. Schallwellen bezeichnet werden. Fassen wir alles zusammen, so wird nach (17′) und (18) die Feldstärke $\mathfrak{E}_1'$ der einen Hälfte der Streustrahlung durch den folgenden Ausdruck dargestellt:

$$\mathfrak{E}_1' = f' \{\mathfrak{P} - \mathfrak{S}\,(\mathfrak{P}\mathfrak{S})\}\, e^{i[(\omega + \Omega)t - kR]} \quad (23)$$

mit dem Faktor

$$f' = \frac{\delta}{8\pi} \frac{\omega\,(\omega + \Omega)}{c^2} \frac{V}{R} \frac{\sin\left[\pi a\left(\frac{\alpha}{\lambda} - \frac{1}{\Lambda}\right)\right]}{\left[\pi a\left(\frac{\alpha}{\lambda} - \frac{1}{\Lambda}\right)\right]} \frac{\sin\left[\pi l\frac{\beta - 1}{\lambda}\right]}{\left[\pi l\frac{\beta - 1}{\lambda}\right]} \frac{\sin\left[\pi b\frac{\gamma}{\lambda}\right]}{\left[\pi b\frac{\gamma}{\lambda}\right]}\,. \quad (23')$$

Die Richtungen $\mathfrak{S}$ der Streustrahlung, welche wir zu betrachten haben werden, sind nur wenig verschieden von der Fortpflanzungsrichtung $\mathfrak{S}_0$ der Primärstrahlung. Die Differenz zwischen der primären Amplitude $\mathfrak{P}$ und der durch $\mathfrak{P} - \mathfrak{S}\,(\mathfrak{S}\mathfrak{P})$ dargestellten Projektion wird daher kaum merklich sein. Infolgedessen können wir ohne merklichen Fehler behaupten, daß der Faktor f' einfach das Amplitudenverhältnis der gestreuten Feldstärke zur primären Feldstärke darstellt.

Der dritte Faktor in (23′) der Form

$$\frac{\sin\left[\pi b\frac{\gamma}{\lambda}\right]}{\left[\pi b\frac{\gamma}{\lambda}\right]}$$

1) Bei der Ausführung der Integration wurde der Nullpunkt des Koordinatensystems in den Mittelpunkt des Parallelepipeds hinein verlegt. Die Wahl des Nullpunktes hat keinen Einfluß auf die Intensitätsverteilung.

hat für $\gamma = 0$, d. h. für alle Punkte in der x — y-Ebene den Wert 1 und nimmt wegen dem großen Verhältnis b/λ sehr schnell ganz kleine Werte an, sobald wir aus dieser Ebene hinausgehen. Wir wollen deshalb in dieser Ebene bleiben und setzen

$$\alpha = \sin\vartheta, \quad \beta = \cos\vartheta, \tag{24}$$

indem wir mit ϑ den Winkel zwischen Sekundär- und Primärstrahl bezeichnen. In der x — y-Ebene können wir also für f' auch schreiben:

$$f' = \frac{\delta}{8\pi}\,\frac{\omega\,(\omega+\Omega)}{c^2}\,\frac{V}{R}\,\frac{\sin\left[\pi\,\frac{a}{\lambda}\left(\sin\vartheta-\frac{\lambda}{\Lambda}\right)\right]}{\left[\pi\,\frac{a}{\lambda}\left(\sin\vartheta-\frac{\lambda}{\Lambda}\right)\right]}\,\frac{\sin\left[\pi\,\frac{l}{\lambda}\,(1-\cos\vartheta)\right]}{\left[\pi\,\frac{l}{\lambda}\,(1-\cos\vartheta)\right]}. \tag{25}$$

Der erste Faktor in (25) nimmt seinen Maximalwert 1 an, wenn

$$\sin\vartheta = \frac{\lambda}{\Lambda}, \tag{26}$$

das ist die Richtung, in der ein Interferenzmaximum, das einzige Hauptmaximum, das möglich ist, beobachtet wird. Dieses Maximum entspricht in seiner Richtung dem Maximum erster Ordnung eines Strichgitters mit der Gitterkonstanten Λ. In dieser Richtung erhalten wir für f' die Darstellung

$$f' = \frac{\delta}{8\pi}\,\frac{\omega\,(\omega+\Omega)}{c^2}\,\frac{V}{R}\,\frac{\sin\left[\pi\;\frac{l/\Lambda}{2\;\Lambda/\lambda}\right]}{\left[\pi\;\frac{l/\Lambda}{2\;\Lambda/\lambda}\right]}, \tag{27}$$

wenn wir noch beachten, daß nach (26) der Winkel ϑ klein ist und wir deshalb $\sin\vartheta$ durch ϑ und $1-\cos\vartheta$ durch $\frac{\vartheta^2}{2}$ ersetzen dürfen. Der wesentliche Faktor in diesem Ausdruck ist die Größe

$$\frac{\sin\left[\pi\;\frac{l/\Lambda}{2\;\Lambda/\lambda}\right]}{\left[\pi\;\frac{l/\Lambda}{2\;\Lambda/\gamma}\right]}.$$

Es ist l die Länge des Lichtweges in der Flüssigkeit, Λ die Wellenlänge der Schallwellen und λ die Wellenlänge der Lichtwellen. Würde nun das Verhältnis l/Λ groß sein, verglichen mit dem Verhältnis Λ/λ, dann würde der obige Ausdruck sehr klein werden und die Interferenz erster Ordnung bei $\sin\vartheta = \frac{\lambda}{\Lambda}$ würde unmerklich werden. Tatsächlich sind aber im Experiment, in dem mit Schallwellen gearbeitet wird, deren Wellenlänge die Größenordnung von 0,1 mm hat, die beiden Verhältnisse ungefähr gleich groß, jedes etwa gleich 100. Infolgedessen ist das Interferenzmaximum, wie das Experiment bestätigt, in großer Intensität vorhanden. Trotzdem aber kann man nicht sagen, daß die Theorie alles wiedergibt, was experimentell beobachtet wird. Man sieht nämlich nicht nur die erste Ordnung, sondern auch höhere Ordnungen, für welche $\sin\vartheta = n\,\frac{\lambda}{\Lambda}$ ist (n eine ganze Zahl). Es fragt sich, wie diese zustande kommen. Man könnte daran denken, daß der Quarzkristall, der die Schallwellen erregt, keine rein periodischen Schwingungen ausführt. Jeder Oberton würde in der Tat wirken wie eine übergelagerte Welle mit einer Wellenlänge gleich einem Bruchteil von Λ. Es ist aber wahrscheinlicher, daß die Interferenzen höherer Ordnung dadurch entstehen, daß die Schwankungen im Brechungsindex, welche durch die im Experiment benutzten Schallwellen größerer Intensität verursacht werden, so beträchtlich sind, daß die Berechnung des Streufeldes in erster Näherung, so wie sie oben ausgeführt wurde, nicht genügt. Man kann die folgenden Näherungen berechnen, aber auch ohne die Rechnung vollständig auszuführen, kann man sofort sehen, daß mit jedem weiteren Schritt in jener Näherung neue Streufelder mit den Frequenzen $\omega + 2\Omega$, $\omega + 3\Omega$ usw. auftreten, deren Interferenzmaxima die Spektren 2^{ter}, 3^{ter} usw. Ordnung liefern werden. Das einzige, was hier noch gezeigt werden soll, ist die Tatsache, daß die durch die Schallwellen verursachte optische Störung in der Tat unerwartet groß ist, so daß auch vom theoretischen Gesichtspunkte aus jene höheren Näherungen sich als notwendig erweisen.

Es genügt dazu nicht, nach (27) die Größenordnung von f' abzuschätzen, denn dieser Amplitudenfaktor mißt nur das Amplitudenverhältnis genau am Orte des Interferenzmaximums. Man muß vielmehr die gestreute Intensität über alle Richtungen in der Umgebung dieses Maximums summieren und hat dann erst ein Maß der gesamten auf dieses Maximum konzentrierten Energie. Ich beschränke mich auf die Wiedergabe des Resultates dieser Rechnung. Bezeichnet man mit W die gesamte Energie, welche pro Zeiteinheit in Richtung des Maximums erster Ordnung und seiner unmittelbaren Umgebung transportiert wird, und ist W_0 die gesamte

Lichtenergie, welche die Zelle in der Zeiteinheit trifft, so findet man

$$\frac{W}{W_0} = \frac{\pi^2}{4}\,\frac{\delta^2}{\varepsilon_0^2}\,\frac{l^2}{\lambda^2}\,\frac{\sin^2\left[\pi\,\frac{l/\Lambda}{2\,\Lambda/\lambda}\right]}{\left[\pi\,\frac{l/\Lambda}{2\,\Lambda/\lambda}\right]^2}. \qquad (28)$$

Die Formel zeigt, daß $\frac{W}{W_0}$ von der Größenordnung 1 wird, wenn $\frac{\delta}{\varepsilon_0}$ gleich $\frac{\lambda}{l}$ gemacht wird. In diesem Falle würde man also nach der Rechnung die gesamte auffallende Energie in einem Interferenzmaximum finden. Es ist klar, daß dann die Formel weit über ihren Gültigkeitsbereich hinaus angewendet sein würde und weitere Näherungen nötig sind. Aber $\frac{\lambda}{l}$ ist von der Größenordnung 10^{-4}, die Schallwellen brauchen also nur Schwankungen der Dielektrizitätskonstante von dieser Größenordnung 10^{-4} hervorzubringen, um schon als sehr starke optische Störung zu wirken. Nun ist praktisch, um eine relative Änderung der Dielektrizitätskonstante von 10^{-4} zustande zu bringen, ein Druck von rund 1 Atm. nötig. Schallwellen mit einer Druckamplitude von etwa 1 Atm. sind also als sehr starke Wellen im obigen Sinne zu betrachten. Andererseits ist die durch solche Wellen transportierte Leistung nicht als besonders groß anzusehen, man errechnet leicht, daß sie ungefähr 1 $\frac{\text{Watt}}{\text{cm}^2}$ an Energie pro Flächen- und Zeiteinheit befördern. Die numerischen Angaben stellen nur Größenordnungen dar und sind natürlich im praktischen Falle je nach der verwendeten Flüssigkeit zu präzisieren. Sie genügen aber wohl, um zu zeigen, daß die Rückwirkung der Schallwellen auf die Lichtbewegung in der Tat stark ist und enthalten die Erklärung dafür, weshalb die Interferenzerscheinung so intensiv ist, daß sie leicht in der Projektion sichtbar gemacht werden kann.

Bisher haben wir in diesem Paragraphen nur von der einen Hälfte des Streufeldes gesprochen; die andere Hälfte mit der Feldstärke $\mathfrak{E}_1''$ gibt Anlaß zu einem Interferenzmaximum auf der anderen Seite des Primärstrahles unter dem Winkel

$$\sin\vartheta = -\frac{\lambda}{\Lambda}.$$

Im übrigen sind die Frequenzen der Streustrahlen $\omega \pm \Omega$ und deshalb verschieden von der primären Frequenz ω. Ein Versuch, der diese sehr kleine Frequenzänderung nachweisen würde, ist bisher noch nicht ausgeführt worden.

Z. Z. Berkeley (Cal.), 20. September 1932.

(Eingegangen 6. Oktober 1932.)

Die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der positiven Säule.

Von M. J. Druyvesteyn.

Natuurkundig Laboratorium der N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Eindhoven/Holland.

Zusammenfassung.

Die Diffusion der Elektronen in einer positiven Säule wird bei kleiner Stromdichte studiert. Mit Hilfe der Gleichung der Elektronendiffusion von Hertz gelingt es, unter vereinfachenden Annahmen über die Anregungs- und Ionisierungswahrscheinlichkeit und den Mechanismus des Wandstromes, die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen und die Anzahl Ionisationen in der Säule zu berechnen. Durch Kombination der erhaltenen Formeln mit einer von Schottky und Tonks und Langmuir angegebenen Gleichung der Ionendiffusion kann der Gradient der Säule berechnet werden. Die Formeln werden numerisch für eine *Ne*-Säule berechnet. Da aber die Anregungswahrscheinlichkeit in *Ne* nicht bekannt ist, wird diese Größe zuerst aus der Größe α von Townsend bei *Ne* berechnet.

§ 1. Einleitung.

In der positiven Säule in Edelgasen ist die Bewegung der positiven Ionen meistens radial, die der Elektronen hauptsächlich in der Richtung der Säulenachse. Dieser Unterschied ist dem Umstande zuzuschreiben, daß die Säulenwand als Isolator immer ein negatives Potential in bezug auf die Mitte der Säule hat, wodurch ein Feld entsteht, das die positiven Ionen nach der Wand hin zieht, die Elektronen jedoch abstößt. Die Bewegung der positiven Ionen, die also hauptsächlich senkrecht zur Säulenachse gerichtet ist, wurde von Schottky[1]) und von Tonks und Langmuir[2]) berechnet. Bei dieser Berechnung muß man aber zwei verschiedene Fälle unterscheiden, nämlich 1. kleinen Druck, d. h. den Fall, wobei die freie Weglänge der positiven Ionen groß ist im Verhältnis zum Radius der Säule, $\lambda_+ \gg r$, und 2. hohen Druck, wobei gerade das Gegenteil gilt, $\lambda_+ \ll r$. Im letzteren Falle ist die Bewegung ein Diffusionsproblem.

Ich werde jetzt einige Berechnungen über die Diffusion der Elektronen in einer Säule mitteilen, die also hauptsächlich in der Richtung der Achse stattfindet und wobei ein hoher Druck vorausgesetzt wird ($\lambda_- \ll r$).

Vor einiger Zeit[3]) habe ich die Elektronendiffusion in einer Säule berechnet bei einem so hohen Druck, daß die Elektronen durch elastische Zusammenstöße mit den Edelgasatomen

1) W. Schottky, Physik. Zeitschr. **25**, 342, 635, 1924; R. Seeliger, Physik. Zeitschr. **33**, 273, 313, 1932.

2) L. Tonks und I. Langmuir, Phys. Rev. **34**, 876, 1929.

3) M. J. Druyvesteyn, Physica **10**, 61, 1930.

ihre Energie verloren und daß fast keine Elektronen eine genügend große Energie erhielten, um Atome anregen oder ionisieren zu können. Dies ist ungefähr der Fall bei den lichtlosen Säulen von Güntherschulze[1]). Die meisten Experimente an Säulen zeigen eher das Gegenteil, nämlich daß die Energieverluste der Elektronen durch elastische Zusammenstöße vernachlässigt werden können, daß aber die unelastischen Zusammenstöße, wobei Anregung oder Ionisation auftritt, von wesentlicher Bedeutung sind, was u. a. aus der großen Lichtemission mancher Säulen hervorgeht. In einigen speziellen Fällen, worauf ich an anderer Stelle zurückkommen werde, habe ich experimentell feststellen können, daß die Energieverluste durch elastische Zusammenstöße in der Säule manchmal vernachlässigt werden können. Bei den Berechnungen wird dieser Fall vorausgesetzt.

Es wird weiter angenommen, daß keine mehrfachen Prozesse, wie Ionisation der angeregten Atome oder stufenweise Anregung, auftreten. Da bekanntlich bei größeren Strömen diese Prozesse vielfach auftreten, bleiben die Berechnungen auf kleine Stromdichten beschränkt.

Das Bild, das meinen Berechnungen an der Säule zugrunde liegt, ist das folgende: An jeder Stelle in der Säule herrscht dieselbe Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen. Diese Geschwindigkeitsverteilung entsteht dadurch, 1. daß die Elektronen einerseits durch die Diffusion im Felde eine gewisse Energie erhalten und andererseits durch Anregung und Ionisation Energie verlieren, 2. daß pro cm der Säule die Anzahl der sich nach der Wand hin bewegenden schnellen Elektronen der der langsamen, durch Ionisation entstehenden gleich ist.

Bis jetzt hat man nach dem Langmuirschen Beispiel bei den Berechnungen eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung nach Maxwell angenommen. Meine Berechnungen zeigen, in welcher Weise die Geschwindigkeitsverteilung aus den verschiedenen elementaren Prozessen entsteht. Die Langmuirsche Methode ist für größere Ströme, wobei sich durch die vielen mehrfachen Prozesse, z. B. Zusammenstöße zweiter Art, sofort eine Maxwell-Verteilung einstellt, logisch begründet. Bei kleineren Strömen darf jedoch keine Maxwell-Verteilung vorausgesetzt werden.

Besonders Langmuir[1]) hat in seinen Messungen an *Hg*-Säulen experimentell gezeigt, daß die Elektronen eine Maxwell-Verteilung haben. Dieses schließt er aus Sondemessungen, wobei der Logarithmus des Elektronen-Sondestromes ($ln\, i_s$), gegen die Sondespannung (V_s) aufgetragen, eine gerade Linie gibt. Langmuir hat hierbei mit großen Strömen und kleinen Drucken gearbeitet. Auch bei kleineren Strömen und höheren Drucken in einer *Ne*-Säule wird die Sondecharakteristik ($ln\, i_s$, V_s) öfters für ein bestimmtes Gebiet durch eine gerade Linie dargestellt, meistens treten jedoch kleine Abweichungen auf.

In den in § 5 berechneten Fällen treten bedeutende Abweichungen von der Maxwell-Verteilung auf; es stellt sich jedoch heraus, daß bei der Berechnung einer Sondencharakteristik ($ln\, i_s$, V_s) aus der berechneten Geschwindigkeitsverteilung die Abweichungen von der Geraden, obgleich deutlich wahrnehmbar, doch nicht sehr groß sind. Hieraus muß man schließen, daß eine Sondencharakteristik über ein größeres Gebiet exakt gerade sein muß, ehe man auf eine Maxwell-Verteilung schließen darf.

Um die Anzahl Anregungen und Ionisationen bestimmen zu können, muß die Anregungs- oder Ionisationswahrscheinlichkeit bekannt sein. Um die Resultate der Berechnungen mit Experimenten vergleichen zu können, habe ich mich auf eine numerische Berechnung an der *Ne*-Säule beschränkt. Aus den Berechnungen ergibt sich eine scheinbare Elektronentemperatur in der Säule. Der Gradient in der Säule wird mittels der Schottkyschen Formel für die Ionendiffusion, zusammen mit meinen Formeln für die Elektronendiffusion, bestimmt. Die in dieser Weise erhaltenen Werte zeigen einen ziemlich großen Unterschied mit den von Seeliger und Hirchert experimentell bestimmten, obgleich sie von derselben Größenordnung sind. Es ist nicht sicher, ob diese Abweichungen den Annäherungen in der Berechnung zuzuschreiben sind oder ob vielleicht bei den Experimenten mehrfache Prozesse auftreten und man erst bei kleineren Stromdichten eine Übereinstimmung erwarten kann.

§ 2.

In der Säule herrscht eine Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen $\varrho(\varepsilon)\,d\varepsilon$, wobei ε der kinetischen Energie der Elektronen proportional ist, und zwar ist $\varepsilon = \frac{v^2}{2\gamma}$ (wobei γ die Beschleunigung $= \frac{eE}{m}$, E den Gradienten in der Säule

1) A. Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **22**, 79, 1924. Vor kurzer Zeit haben Güntherschulze und Keller (Naturw. **20**, 592, 1932) an sehr weiten Entladungen abnorm kleine Gradienten gemessen. Es wurde mir aber nicht deutlich, ob man in diesem Falle von einer Säule oder von einem dunklen Raume von Faraday sprechen soll.

1) Siehe z. B. K. K. Darrow, Electrical phenomena in gases.

darstellt). Die Größe ε ist so gewählt, daß für ein bestimmtes Elektron in der Säule $\varepsilon = x - x_0$ (x ist die Distanz zur Kathode) gilt, solange das Elektron auf seinem Wege von x_0 nach x keinen unelastischen Stoß erlitten hat; wir vernachlässigen, wie gesagt, die Energieverluste durch elastische Stöße.

Wenn man nun eine Gruppe von Elektronen ins Auge faßt, welche die Beziehung $\varepsilon = x - x_0$ erfüllt, so kann man für diese Gruppe die Elektronendichte $\varrho(x - x_0)$ betrachten. Diese Dichte ist aber gleich der Geschwindigkeitsverteilung $\varrho(\varepsilon)$ der Elektronen in der Säule. Man kann diese Gleichheit auch anders ausdrücken: wenn $\varrho(\varepsilon, x)$ die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der Säule als Funktion von ε und x ist, so ist

$$[\varrho(\varepsilon, x)]_{x = \text{konst.}} = [\varrho(\varepsilon, x)]_{\varepsilon = x - x_0} = \varrho(x - x_0) = \varrho(\varepsilon),$$

Die erste Größe ist die Geschwindigkeitsverteilung, wie man sie mit einer Sonde bestimmen

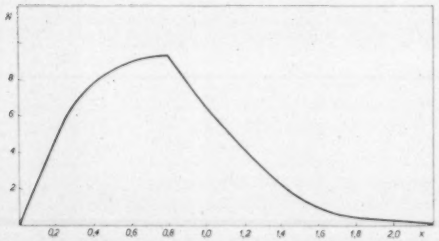


Fig. 1. N als Funktion von x, für $x = 0{,}8$ ist $\varepsilon = \varepsilon_a$.

kann, in der Säule ist sie unabhängig vom Wert von x. Für die Berechnung ist es aber einfacher, die Verteilung in einer Gruppe, für die $\varepsilon = x - x_0$ gilt, zu betrachten; sie ist nur eine Funktion von $x - x_0$ (oder von ε). Wir werden sie wieder $\varrho(\varepsilon)$ nennen. Für diese Elektronengruppe werden wir auch eine Stromstärke N einführen, wobei N die Anzahl Elektronen der Gruppe, welche einen Querschnitt der Säule in der Richtung zur Anode passiert, verringert um die Anzahl der sich in umgekehrter Richtung bewegenden Elektronen, darstellt. N ist eine Funktion von ε (oder von x) und darf natürlich nicht mit der Stromstärke der Säule verwechselt werden. Bei kleinem ε nimmt N mit ε zu, weil besonders langsame Elektronen in die Gruppe eintreten; darauf wird N konstant, bis ε größer wird als die Anregungsenergie (ε_a in unseren Einheiten ausgedrückt), dann nimmt N durch Anregung von Gasatomen und später ($\varepsilon > \varepsilon_i$) auch durch Ionisierung (Fig. 1) ab. Wir nehmen an, daß fast keine schnelle Elektronen in die Gruppe treten werden oder, was auf dasselbe herauskommt, daß N für ε ein wenig kleiner als ε_a, bereits konstant ist. Nennen wir die Anregungs- resp. Ionisationswahrscheinlichkeit W_a resp. W_i, wenn ϱ die Dichte der Elektronen pro Längeneinheit ist, so ist für $\varepsilon > \varepsilon_i$[1]):

$$\frac{dN}{dx} = -\frac{\varrho v}{\lambda}(W_a + W_i) - Q. \qquad (1)$$

Die Anzahl Stöße der Elektronen gegen die Gasatome in dx pro Sekunde wird durch $\frac{\varrho v}{\lambda} dx$ gegeben. In Gleichung (1) stellt Q den Wandstrom dar, worauf wir später zurückkommen werden. Um die Formeln nicht allzu kompliziert zu machen, führen wir die nachfolgenden vereinfachenden Annahmen ein:

1. $\varepsilon_a = 0{,}8\ \varepsilon_i$.
2. $W_a = a$ unabhängig von ε für $\varepsilon > \varepsilon_a$.
3. $W_i = b(\varepsilon - \varepsilon_i)$. Für $\varepsilon < 3\varepsilon_i$ ist diese Gleichung bei Edelgasen ungefähr erfüllt.
4. Wir nehmen an, daß die Anzahl Elektronen der Energie ε, welche sich nach der Wand hin bewegt, der Anzahl Ionisationen bei einer Energie ε gleich ist. Zwar stimmt in Wirklichkeit der totale Wandstrom der Gruppe mit der Gesamtanzahl Ionisationen überein; dies gilt jedoch nicht für jede ε. Auch fängt in Wirklichkeit der Wandstrom an bei einer Spannung, gleich dem Potentialunterschied zwischen dem Raum und der Wand, und diese Größe ist der Ionisationsspannung ungleich.
5. Zur Vereinfachung der Formeln haben wir $x_0 = 0$ angenommen und die Längeneinheit von x so gewählt, daß für $x = 1$, $\varepsilon = \varepsilon_i$ gilt. Die Elektronenweglänge λ wird in derselben Einheit ausgedrückt[2]).

Formel (1) wird jetzt für $x > 1$:

$$\begin{aligned} \frac{dN}{dx} &= -\frac{\varrho v}{\lambda}\left\{a + 2b(\varepsilon - \varepsilon_i)\right\} \\ &= -\frac{\varrho v}{\lambda}\left\{a + 2q(x-1)\right\} \end{aligned} \qquad (2)$$

und für $0{,}8 < x < 1$

$$\frac{dN}{dx} = -\frac{\varrho v}{\lambda} a. \qquad (2a)$$

1) Die Berechnung ist einer früheren Berechnung ähnlich (Zeitschr. f. Phys. **52**, 197, 1928). Damals wurde aber statt der Gleichung (3) von Hertz eine zweite Näherung angegeben, hier genügt aber die Näherung der Formel (3).

2) Also ist $\lambda = \frac{E}{V_i}\lambda_-$, wo E der Gradient der Säule, V_i die Ionisationsspannung und λ_- die Elektronenweglänge in cm ist.

Fig. 2 gibt ein schematisches Bild der angebrachten Vereinfachungen. Statt der gestrichelten Anregungswahrscheinlichkeit W_a wird $W_a = a$ für $x > 0{,}8$ genommen, während statt des Wandstromes Q, $\frac{\varrho v}{\lambda} q(x-1)$ genommen wird. Hertz[1] hat für einen einfachen Fall eine Beziehung zwischen N und ϱ gegeben, welche wir hier auch in erster Annäherung gelten lassen dürfen.

$$N = -\frac{\lambda}{3}\sqrt{2\gamma x}\frac{d\varrho}{dx} + \frac{\gamma\lambda}{3\sqrt{2\gamma x}}\varrho . \qquad (3)$$

Hierbei ist $v = \sqrt{2\gamma x}$.

Wir werden erst den Fall $\varepsilon > \varepsilon_a$ betrachten. Wenn wir N aus (2a) und (3) eliminieren, so folgt für $\varepsilon_a < \varepsilon < \varepsilon_i$ oder $0{,}8 < x < 1$.

$$\frac{d^2\varrho}{dx^2} + \varrho\left(\frac{1}{4x^2} - \frac{3a}{\lambda^2}\right) = 0 .$$

Nehmen wir $\alpha^2 = \frac{3a}{\lambda^2}$, so ist die Lösung:

$$\varrho = \sqrt{x}\left\{A J_0(i\alpha x) + B N_0(i\alpha x)\right\}, \qquad (4)$$

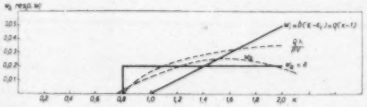


Fig. 2.

wo J_0 und N_0 die zwei Bessel-Funktionen der nullten Ordnung und A und B Konstanten sind.

In derselben Weise finden wir für $x > 1$:

$$\frac{d^2\varrho}{dx^2} + \varrho\left\{\frac{1}{4x^2} - \frac{3a}{\lambda^2} - \frac{6q}{\lambda^2}(x-1)\right\} = 0 . \qquad (5)$$

In der Mehrzahl der Fälle ist der Ausdruck $\frac{1}{4x^2}$ klein im Verhältnis zu den anderen Ausdrücken und können wir für (5)

$$\frac{d^2\varrho}{dx^2} - p\varrho(x-b) = 0$$

schreiben, mit als brauchbare Lösung:

$$\varrho = i^{\frac{1}{3}} C\sqrt{x-b}\, H^{(1)}_{\frac{1}{3}}\left\{\frac{2i\sqrt{p}}{3}(x-b)^{\frac{3}{2}}\right\}. \qquad (6)$$

$H^{(1)}_{\frac{1}{3}}$ ist die Hankel-Funktion der ersten Art und der Ordnung $\frac{1}{3}$[2]), C ist eine Konstante. Die Lösung von ϱ ist jetzt für $x > 0{,}8$ bekannt, weil wir die Konstanten A und B von (4) durch die Bedingung, daß für $x = 1$, ϱ und $\frac{d\varrho}{dx}$ stetig sein müssen, in C ausdrücken können. Die Gesamtanzahl der Anregungen der Gruppe $\Delta_a N$ und die Anzahl der Ionisationen $\Delta_i N$ sind:

$$\Delta_a N = \int_{0{,}8}^{\infty}\frac{\varrho v}{\lambda} a\, dx , \quad \Delta_i N = \int_{1}^{\infty}\frac{\varrho v}{\lambda} q(x-1)\, dx . \qquad (7)$$

Wir werden jetzt den Fall $\varepsilon < \varepsilon_a$ oder $x < 0{,}8$, wofür wieder (3) gilt, studieren. Um in diesem Falle N als Funktion von x bestimmen zu können, müssen wir bedenken, daß sich in der Säule viele Elektronengruppen befinden, von denen wir eine betrachtet haben. Durch Anregung und Ionisierung von Gasatomen durch Elektronen anderer Gruppen, welche dann in die beobachtete Gruppe eintreten, nimmt N zu. Wir dürfen jedoch auch annehmen, daß ein Elektron der betrachteten Gruppe, das bei $x + 0{,}8$ ein Atom angeregt hat, nach x hin versetzt wird und in der Weise in der Gruppe bleibt. Falls es an einer Stelle $2x + 1$ ionisiert hat, so versetzen wir es nach der Stelle x. Dies ist erlaubt, weil zwar bei einer Ionisation zwei Elektronen entstehen, für jede Ionisation aber auch wieder ein schnelles Elektron nach der Wand geht. Wir haben hierbei angenommen, daß die zwei langsamen Elektronen, die bei einer Ionisation entstehen, beide dieselbe kinetische Energie bekommen.

Für $x < 0{,}8$ kann man also N berechnen aus

$$\left.\begin{aligned} dN(x) &= -d_a N(x+0{,}8) - 2\,d_i N(2x+1) \\ -d_a N &= \frac{\varrho v}{\lambda} a , \quad -d_i N = \frac{\varrho v}{\lambda} q(x-1) . \end{aligned}\right\} \qquad (8)$$

Die Indizes a resp. i beziehen sich auf Anregung resp. Ionisation. Da ϱ und infolgedessen auch N für $x > 0{,}8$ bekannt sind, kann man mit Hilfe der Formel (8) jetzt N für $x < 0{,}8$ berechnen. Wenn N als Funktion von x bekannt ist, so wird die Lösung von (3) für $x < 0{,}8$:

$$\varrho = \sqrt{x}\left(D - \frac{3}{\lambda\sqrt{2\gamma}}\int_0^x \frac{N}{x}\, dx\right). \qquad (9)$$

Da ϱ stetig ist für $x = 0{,}8$, so kann man jetzt die Konstante D berechnen (automatisch sind $\frac{d\varrho}{dx}$ und N dann stetig für $x = 0{,}8$). Hierdurch kennen wir ϱ als Funktion von x für das ganze Gebiet.

Wenn wir uns jetzt eine Sonde in der Säule angebracht denken, so ist der Sonde-Elektronen-

[1]) G. Hertz, Zeitschr. f. Phys. **32**, 298, 1925.

[2]) Die Hankel-Funktion muß hier gebraucht werden, weil nur diese für $x = \infty$ Null wird.

strom i_s für ein Potential der Sonde, welches negativ ist hinsichtlich des Raumpotentials[1])

$$i_s = \text{const} \int_{V_s}^{\infty} \varrho(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} \left(1 - \frac{V_s}{\varepsilon}\right) d\varepsilon . \qquad (10)$$

V_s gibt den Unterschied zwischen dem Potential der Sonde und dem des Raumes an.

Auch können wir jetzt die Anzahl I der Ionisationen pro Elektron der Stromstärke pro Längeneinheit bestimmen:

$$I = \frac{\Delta_i N}{\int N dx} = \frac{\Delta_i N}{\Delta_a N + 2\Delta_i N} \frac{1}{N_0} . \qquad (11)$$

Es ist $N_0 = \frac{\int_0^{\infty} N dx}{N(0{,}8)}$, wobei $N(0{,}8) = \Delta_a N + 2\Delta_i N$ den Wert von N für $x = 0{,}8$ darstellt. In den meisten Fällen ist N_0 ungefähr gleich 1 (0,8 bis 1,2). Die Anzahl positiver Ionen, welche pro cm durch ein Elektron gebildet wird, ist jetzt $I \frac{E}{V_i}$, wobei E der Gradient in der Säule und V_i die Ionisierungsspannung ist.

Bis jetzt haben wir uns auf das Studium der Elektronendiffusion beschränkt. Um auch den Gradient in der Säule bestimmen zu können, müssen wir auch die positive Ionendiffusion studieren. Schottky[2]) und Tonks und Langmuir haben durch eine Berechnung der positiven Ionendiffusion die Formel

$$\frac{i_w}{i} = 1{,}57 \cdot 10^{-7} \frac{V_0^{\frac{3}{2}} \mu_+}{E R^2 \lambda_-} \qquad (12)$$

gefunden, worin i_w der Wandstrom pro cm der Säule, i der Säulenstrom ist. E ist der Gradient und eV_0 die mittlere Energie der Elektronen (E und V_0 in Volts). R ist der Radius der Säule in cm, λ_- die freie Weglänge der Elektronen in cm (λ_- darf nicht mit λ verwechselt werden, da für diese letzte Größe die Längeneinheit anders genommen ist; siehe S. 858), μ_+ die Beweglichkeit der positiven Ionen. Bei der Ableitung der Formel wird eine Maxwell-Verteilung der Elektronen vorausgesetzt. Wir werden diese Formel aber auch für unseren Fall anwenden. Da der positive Ionenstrom nach der Wand hin und die Anzahl Ionisationen pro cm gleich groß sind, so ist:

$$\frac{i_w}{i} = \frac{E}{V_i} I .$$

Man findet jetzt für den Gradient:

$$\left.\begin{aligned} E &= 3{,}96 \cdot 10^{-4} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\mu_+ V_0^{\frac{3}{2}} V_i}{\lambda_- I}} \\ &= 5{,}37 \cdot 10^{-4} \frac{1}{R} \sqrt{\frac{\mu_+ T_e^{\frac{3}{2}} V_i}{\lambda_- I}} . \end{aligned}\right| \qquad (13)$$

§ 3.

Um die verschiedenen Formeln für die *Ne*-Säule numerisch berechnen zu können, müssen zuerst plausible Werte für die Anregungs- und Ionisationswahrscheinlichkeit (also für a und q) angenommen werden. Die Ionisationswahrscheinlichkeit wurde wiederholt gemessen[1]), und wir werden auf Grund dieser Messungen den Wert $q = 0{,}05$ annehmen.

Absolute Messungen der Anregungswahrscheinlichkeit in *Ne* sind aber nicht gemacht worden. Zwecks Erhaltung eines brauchbaren Wertes kann man jedoch die Messung über das Verhältnis der Anzahl Anregungen zu der Anzahl Ionisationen in einem Gase als Funktion von $\frac{E}{p}$ benutzen. Die Messungen, welche von Townsend und MacCallum[2]) und von Penning und Teves[3]) ausgeführt worden sind, werden meistens als eine Bestimmung der Anzahl Ionisationen pro cm pro Elektron der Stromstärke interpretiert.

Im Townsendschen Laboratorium wurde mit mehreren Gasen das nachfolgende Experiment gemacht: Zwischen zwei parallelen Platten in einem Gase herrscht ein homogenes elektrisches Feld. Aus einer der Platten werden photoelektrisch Elektronen freigemacht. Der Strom wird bei konstantem Felde als Funktion des Abstandes zwischen den Platten gemessen. Die Anzahl Ionisationen pro cm pro Elektron wird angegeben durch α. Diese Anzahl kann jetzt bestimmt werden mit Hilfe der Formeln des vorigen Paragraphen. Der Fall unterscheidet sich

1) M. J. Druyvesteyn, Zeitschr. f. Phys. **64**, 781, 1930; H. Mott-Smith u. I. Langmuir, Phys. Rev. **28**, 727, 1926.

2) Siehe auch K. Sommermeyer, Ann. d. Phys. **13**, 315, 1932. Auf den ersten Blick sind die Ableitungen von (12) von Schottky und von Tonks und Langmuir (l. c.) sehr verschieden. Bei näherer Betrachtung stellt es sich jedoch heraus, daß beide dieselben Annäherungen anwenden: $T_- \gg \frac{1}{2} T_+$ und $\mu_- \gg \mu_+$. Diese Vernachlässigungen besagen, daß für die radiale Elektronendiffusion in der Gleichung (3) von Hertz die zwei Glieder einander nahezu gleich sind. Bei einer Maxwell-Verteilung der Elektronen führt die Formel (3) für $N = 0$ zu einer Boltzmann-Statistik, woraus die Übereinstimmung zwischen den Betrachtungen von Schottky und von Tonks und Langmuir deutlich hervorgeht.

1) P. T. Smith, Phys. Rev. **36**, 1293, 1930.

2) J. S. Townsend und S. P. MacCallum, Phil. Mag. **6**, 857, 1928.

3) F. M. Penning und M. C. Teves, Physica **9**, 97, 1929.

nur in dieser Hinsicht von dem der Säule, daß der Wandstrom fehlt. Demzufolge ist der Elektronenstrom eine Funktion des Abstandes zu der Kathode x; $di = \alpha i dx$. Die Formeln (4) bis (7) kann man beibehalten, nur muß wegen des Fehlens des Wandstromes in (5) $6q$ durch $3q$ ersetzt werden. In diesem Falle ist die Lösung für $x < 0{,}8$ nur wenig interessant, und wir werden darauf auch nicht weiter eingehen. Mit Hilfe von (11) können wir die Anzahl I der Ionisationen pro Längeneinheit berechnen. Unter Benutzung unserer Längeneinheit ist jetzt

$$\alpha = \frac{E}{V_i} I .$$

Von Townsend und MacCallum[1]) wird $\frac{\alpha}{p}$ als Funktion von $\frac{E}{p}$ für reines Ne angegeben. Tabelle I gibt den experimentellen und den berechneten Wert von α für $a = 0{,}02$ an[2]). Da diese Werte die beste Übereinstimmung aufweisen, werden wir im nachfolgenden $a = 0{,}02$ annehmen.

Tabelle I.

λ	$\frac{E}{p}$	I	$\frac{\alpha}{p}_{\text{ber.}}$	$\frac{\alpha}{p}_{\text{exp.}}$
0,05	10,75	0,136	0,068	0,07
0,1	21,5	0,297	0,297	0,25

Ich möchte hier noch auf Berechnungen von Atkinson[3]) hinweisen, der aus den Messungen von Townsend auch die Anregungswahrscheinlichkeit berechnet hat. Der Verlauf der Anregungswahrscheinlichkeit wird von ihm aber etwas anders angenommen, als wir es getan haben.

Prinzipiell ist es empfehlenswert, für die Berechnung der Säule die Anregungswahrscheinlichkeit aus den Messungen von Townsend zu benutzen, weil verschiedene Annäherungen in den Formeln in derselben Weise in die Berechnung der Säule wie in die der Townsendschen Messung eingehen und man deshalb mit dieser Methode eine bessere Übereinstimmung mit den Experimenten erwarten darf, als wenn die Anregungswahrscheinlichkeit aus elementaren Prozessen abgeleitet werden würde.

[1]) J. S. Townsend und S. P. MacCallum, l. c.

[2]) Der experimentelle Wert von $\frac{\alpha}{p}$ ist der Größe $\frac{\alpha - \beta}{p}$ von Townsend gleich. Dieser Unterschied entsteht durch die Auffassung von Townsend, daß die positiven Ionen im Gase ionisieren (β), während die meisten Physiker annehmen, daß bei Ne die positiven Ionen Elektronen aus der Kathode freimachen (γ).

[3]) R. d'E. Atkinson, Proc. Roy. Soc., A **122**, 430, 1929.

§ 4.

Die numerische Berechnung des § 5 kann mit dem folgenden Beispiel verdeutlicht werden, zu diesem Zwecke wird der Fall der Säule bei $\lambda = 0{,}1$ genommen. In (4) und (6) ist $\alpha = 2{,}45$, $p = 30$, $b = 0{,}81$, und zudem ergeben sich die Werte von A und B, ausgedrückt in C. Die Formeln (4) und (6) geben in einer Tabelle den Wert von ϱ für $x > 0{,}8$ wieder[1]). Darauf werden $d_g N$ und $d_i N$ tabelliert. Wir berechnen jetzt N mit Hilfe von (8) und ϱ mit (9) für $x < 0{,}8$, wobei $D = 5{,}49\, C$ wird. Formel (10) gibt i_s als Funktion von V_s. Aus einer Graphik $ln\, i_s$, V_s berechnen wir den Wert von V_0 und die scheinbare Elektronentemperatur T_e, aus (11) und (13) I und ER. Hierbei ist für μ_+ 9,8 · 760 cm pro Sekunde bei einem Druck von 1 mm angenommen[2]) und für λ_- die Werte von Kollath[3]) für die betreffende Elektronengeschwindigkeit. Formel (13) wird dann:

$$ER = 0{,}667 \sqrt{\frac{T_e^2}{I}} .$$

Aus ER folgt E, und zuletzt kann man, da auch $\frac{E}{p}$ bekannt ist, den Druck p berechnen.

§ 5.

Für fünf Werte von λ wurde nun die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen (Fig. 3) mit Hilfe der Formeln (4), (6) und (9) berechnet, und hieraus wurden mit (10) die Sondencharakteristiken, die in Fig. 4 angegeben sind, bestimmt. Zumal für größere Werte von λ ist die Sondencharakteristik ($ln\, i_s$, V_s) über einen ziemlich großen Teil gerade, speziell wenn man bedenkt, daß

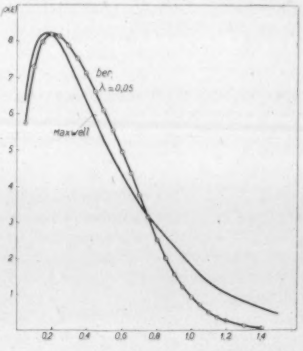


Fig. 3. Vergleich einer Maxwell-Verteilung mit einer für die Na-Säule berechneten Verteilung.

[1]) Die Hankelfunktion wurde von A. Dinnik (Arch. d. Math. u. Phys. **22**, 227, 1914) tabelliert. Die Besselfunktionen sind den Funktionentafeln von Jahnke und Emde entnommen.

[2]) M. J. Druyvesteyn, Zeitschr. f. Phys. **73**, 33, 1931.

[3]) R. Kollath, Physik. Zeitschr. **31**, 985, 1930.

$V_s = 1$ mit 21,5 Volt übereinstimmt. Auch die experimentell bestimmten Sondecharakteristiken zeigen zuweilen Abweichungen von der Geraden, obgleich diese Abweichungen im allgemeinen etwas kleiner sind als die der berechneten Charakteristiken. Man muß jedoch in Erwägung ziehen, daß die Grundlagen der Berechnungen sehr einfach sind und daß, infolge vieler Prozesse, die in Wirklichkeit, besonders bei höheren Strömen, auftreten, die Sondecharakteristik sich noch mehr einer geraden Linie annähern wird. Ich habe nicht versucht, durch eine plausible Annahme über einige dieser Prozesse eine noch geradere Sondecharakteristik zu erzielen. Bei den Voraussetzungen bei meinen Berechnungen ist keine Annahme, speziell für die Erlangung einer Maxwell-Verteilung, gemacht worden. In der üblichen Weise wurde die Elektronentemperatur T_e aus der Sondecharakteristik bestimmt ($T_e = \frac{2}{3} V_0$). Mit Formeln (11) und (13) wurde I und der Gradient E gefunden. Weil

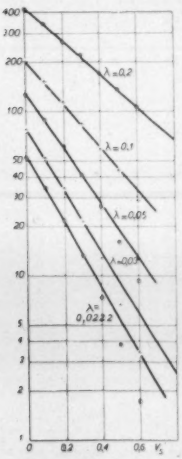


Fig. 4.

die Größe $\sqrt{\frac{T_e^3}{I}}$ nicht stark verändert bei verschiedenen Werten von λ, ist der Gradient E in erster Annäherung dem Radius der Säule umgekehrt proportional und unabhängig vom Gasdruck.

Dieses Resultat (Tabelle II) stimmt mit einigen älteren experimentellen Daten überein, wobei dieses Gesetz auch schon gegeben wurde[1]).

Da aber $\sqrt{\frac{T_e^3}{I}}$ doch noch mit λ variiert, ist der Gradient noch vom Druck abhängig. Fig. 5 gibt die Elektronentemperatur als Funktion von

Tabelle II.

λ	$\frac{E}{p}$	T_e	I	$\sqrt{\frac{T_e^3}{I}}$	ER_{cm}	$E_{R=2\,cm}$ V	$p_{R=2\,cm}$ mm
0,0222	4,24	4,75	0,0196	23,0	14,6	7,3	1,72
0,03	6,04	4,99	0,0414	16,4	10,7	5,35	0,89
0,05	10,75	5,67	0,101	11,58	7,71	3,85	0,358
0,1	21,5	7,25	0,197	9,97	6,65	3,32	0,154
0,2	43,5	9,46	0,252	10,72	7,40	3,70	0,085

1) Güntherschulze, Zeitschr. f. Phys. **41**, 718, 1927.

$\frac{E}{p}$ $\left(\frac{E}{p}\right.$ wird in Volts pro cm pro mm Gasdruck angegeben$\left.\right)$[1]) und Fig. 6 den Gradient als Funktion des Druckes an für einen Radius der Säule von

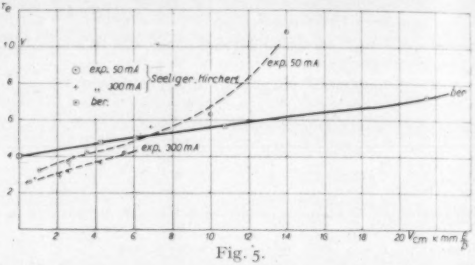


Fig. 5.

2 cm. Auch werden die experimentellen Werte von Seeliger und Hirchert[2]) gegeben. Der Vergleich der experimentellen und theoretischen Werte wird dadurch sehr erschwert, daß die ersten von der Stromstärke abhängig sind, die letzteren aber nicht. Diese Abhängigkeit der Elektronentemperatur und speziell des Gradienten vom Strom kann am einfachsten erklärt werden, wenn man annimmt, daß mehrfache

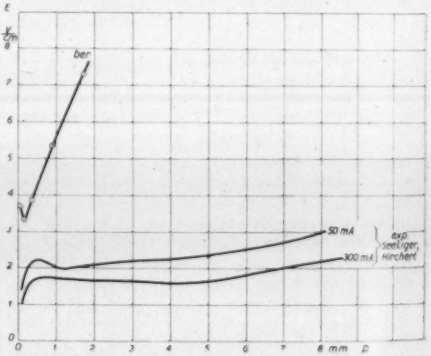


Fig. 6.

Prozesse in den Experimenten auftreten, wodurch im allgemeinen T_e und E mit dem Strom fallen werden. Kopfermann und Ladenburg[3]) haben gezeigt, daß bei einem Strom von 50 mA die mehrfachen Prozesse in der *Ne*-Säule

1) Abgesehen von dem Ramsauer-Effekt ist $\frac{E}{p}$ proportional mit λ.

2) R. Seeliger und R. Hirchert, Ann. d. Phys. **11**, 817, 1932.

3) H. Kopfermann und R. Ladenburg, Zeitschr. f. Phys. **48**, 26, 1928.

schon eine bedeutende Rolle spielen und daß sich bei dieser Stromstärke schon ein statistisches Gleichgewicht für die Anzahl der in den 1*s*-Niveaus angeregten Atome im *Ne* eingestellt hat. Die Anzahl dieser angeregten Atome nimmt bei größerem Strome fast gar nicht mehr zu. Für die höher angeregten Atome (z. B. $2p$ und $3d$) erhält man ein derartiges Gleichgewicht erst bei viel höherer Stromdichte. Durch die Ionisation aus dem angeregten Zustand nimmt der Gradient E in der Säule fortwährend ab bei steigender Stromstärke, indem der Faktor I zunimmt[1][2]). Wahrscheinlich wird auch die Elektronentemperatur infolge dieser Ursachen im allgemeinen fallen. Die experimentellen Werte von Seeliger und Hirchert geben an, daß die Elektronentemperatur sich wenig mit dem Strom ändert, eine Abhängigkeit der Elektronentemperatur vom Radius der Säule konnte nicht festgestellt werden. Man kann nur sagen, daß die Größenordnung der berechneten Werte für die Elektronentemperatur richtig ist. Bei dem Gradient für $R = 2$ cm ist der Unterschied zwischen den berechneten und den experimentellen Werten ziemlich groß, obgleich eine Übereinstimmung im Verlauf der Kurve unverkennbar ist; speziell das Auftreten eines Minimums in dem Gradient ist für beide Fälle deutlich wahrnehmbar. Die Frage, inwieweit man eine bessere Übereinstimmung bei kleineren Strömen erzielen könnte, muß unbeantwortet bleiben. Es ist jedoch klar, daß die vielen Annäherungen in den Berechnungen eine absolute Übereinstimmung der Experimente mit den Berechnungen nicht wahrscheinlich machen.

Von anderen Forschern wurden für die Bestimmung der Anzahl Ionisationen in der Säule gewisse Voraussetzungen eingeführt, welche von meiner Berechnung abweichen. Killian[1]) setzt eine Maxwell-Verteilung der Elektronen in der Säule voraus und berechnet hieraus die Anzahl Ionisationen. Für kleinere Ströme kann diese Methode nicht mehr gebraucht werden, weil man gerade für die größeren Elektronengeschwindigkeiten Abweichungen von der Maxwell-Verteilung erwarten kann. Holm[2]) nimmt an, daß meine Größe I in der Säule und im Townsendschen Falle (§ 3) gleich groß sind. Die Tabellen I und II weisen jedoch auf, daß die Anzahl Ionisationen in der Säule kleiner ist als im Townsendschen Falle. Dieser Unterschied ist der Anwesenheit des Wandstromes in der Säule und seiner Abwesenheit im Townsendschen Falle zuzuschreiben. Man darf jedoch meiner Meinung nach die Voraussetzung von Holm in erster Annäherung für kleine Stromstärken annehmen.

Zum Schlusse will ich die Grenzen, innerhalb welcher diese Betrachtungen gültig sind, noch einmal zusammenfassen. Für den Gasdruck hat man die nachfolgenden Grenzen:

1. Der Gasdruck muß so groß sein, daß eine Elektronendiffusion auftritt oder $\lambda_- \ll r$.
2. Eine obere Grenze für den Gasdruck bildet die Voraussetzung, daß die Energieverluste bei elastischen Zusammenstößen mit den Gasatomen vernachlässigt werden können. Für $\lambda = 0{,}0222$ betragen diese Energieverluste ungefähr 3 Proz. der Energieleistung in der Säule.

Auch für die Stromdichte können zwei Grenzen angegeben werden:

1. Die Stromdichte muß so klein sein, daß keine mehrfachen Prozesse auftreten; man darf z. B. annehmen, daß die Stromstärke höchstens etwa 10 mA bei einem Röhrendiameter von 1–2 cm sein darf.
2. Die Stromdichte muß jedoch so groß sein, daß die positive Ionen- und die Elektronenkonzentration einander nahezu gleich sind, weil hierauf die Formel (12) von Schottky basiert ist.

Es ist möglich, daß die zwei angegebenen Grenzen für die Stromdichte sehr nahe beieinander liegen oder sogar, daß die Bedingungen (1) und (2) einander ausschließen und damit der von uns vorausgesetzte Fall zuviel idealisiert worden ist und nicht auftreten kann. Weitere Untersuchungen werden hierüber entscheiden müssen.

1) Nach R. Seeliger (Phys. Zeitschr. **33**, 288, 1932) ist diese Erklärung ungenügend; ich glaube, daß dies jedoch darauf zurückzuführen ist, daß er keine Ionisationen aus höheren Niveaus als dem Resonanzniveau 1*s* annimmt; die höheren Niveaus werden erst bei immer höheren Stromstärken gesättigt (siehe auch M. J. Druyvesteyn und W. de Groot, Physica **12**, 153, 1932).

2) Abgesehen von dieser Ursache würde auch der Gradient aus einem anderen Grunde mit der Stromstärke abnehmen. An der Wand der Säule ist eine Raumladungsschicht anwesend; die Dicke dieser Schicht ist aber vom Strom abhängig. Man sollte nun in (13) statt R, den Radius der Säule, vermindert mit der Dicke der Raumladungsschicht, nehmen. Für einen bestimmten Fall ist diese Korrektur leicht in die Formeln anzubringen.

Anm. b. d. Korr.: Eine dritte Ursache für das Auftreten einer fallenden Säulencharakteristik kann wie folgt sein: bei kleinem Strom tritt eine Abweichung der Maxwell-Verteilung auf, wobei die Anzahl schneller Elektronen kleiner ist als bei der Maxwell-Verteilung, die bei höheren Strömen auftritt (Fig. 3). Hierdurch ist die Anzahl Ionisationen pro Elektron der Stromstärke größer bei höheren Stromstärke und sinkt der Gradient.

1) T. I. Killian, Phys. Rev. **35**, 1238, 1930.
2) R. Holm, Zeitschr. f. Phys. **75**, 171, 1932.

Eindhoven, 24. August 1932.

(Eingegangen 28. September 1932.)

VORTRÄGE UND DISKUSSIONEN DES VIII. DEUTSCHEN PHYSIKERTAGES IN BAD NAUHEIM, VOM 20.—24. SEPTEMBER 1932.

Originalmitteilungen.

R. Peierls (Zürich), Zur Theorie des Diamagnetismus von Leitungselektronen.

Das Problem des Diamagnetismus freier Elektronen ist von Landau[1]) gelöst worden, der bei der Berechnung von den stationären Zuständen der Elektronen im Magnetfeld (Kreisbahnen) ausging. Diese Berechnung ist aber nur dann zulässig, wenn die freie Weglänge der Elektronen groß ist gegen den Bahnradius, d. h. für hinreichend starke magnetische Felder. Es läßt sich nun ein Berechnungsverfahren angeben, das von dieser Voraussetzung frei ist. Dazu ist es — genau wie in der entsprechenden klassischen Rechnung — bequem, in der Zustandsumme die Geschwindigkeitskomponenten als Variable zu benutzen. Dies ist in Strenge nicht zulässig, da im Magnetfeld die Geschwindigkeitskomponenten nicht vertauschbar (d. h. nicht gleichzeitig meßbar) sind. Solange aber $\mu H \ll kT$ (μ Magneton, H Magnetfeld, k Boltzmann-Konstante, T Temperatur), lassen sie sich als fast vertauschbar behandeln und die Zustandssumme läßt sich in eine Reihe nach den Ausdrücken

$$v_x v_y - v_y v_x$$

usw. entwickeln. Das Resultat wird identisch mit dem von Landau und damit ist — in Übereinstimmung mit dem Experiment — bewiesen, daß es für den Diamagnetismus belanglos ist, ob sich die Kreisbahnen wirklich ausbilden können, oder ob auf einem Umlauf schon viele Zusammenstöße stattfinden, d. h. daß die diamagnetische Suszeptibilität von der Feldstärke unabhängig ist.

Die Anomalie von *Bi* hängt demnach damit zusammen, daß die Elektronen nicht völlig frei sind. Zur Behandlung von Leitungselektronen im Kraftfeld gibt die hier skizzierte Methode ebenfalls einen Weg an, dessen Anwendung auf verschiedene konkrete Fälle demnächst an anderer Stelle veröffentlicht wird.

1) L. Landau, Zeitschr. f. Phys. **64**, 629, 1930.

Eckhart Vogt (Marburg), Zum Dia- und Paramagnetismus der Metalle.

Es gibt zwei Typen von Paramagnetismus, für die eine rationelle Theorie besteht: Den in seiner Temperaturabhängigkeit dem Curie-Gesetz ($\chi \cdot T = C$) gehorchenden Paramagnetismus, der nach der klassisch-statistischen Theorie von Langevin ein Gas aus Molekülen (Atomen, Ionen) mit festem magnetischem Eigenmoment besitzt, und den temperaturunabhängigen schwachen Paramagnetismus des entarteten Fermigases der Leitungselektronen (Pauli[1]). — Beide Typen kommen bei den Metallen rein vor:

Beim Silber erhält man recht genau die gemessene schwach diamagnetische Suszeptibilität, wenn man zu Paulis Elektronenmagnetismus[1]) hinzufügt den vom gelösten Salz her bekannten Diamagnetismus des abgeschlossenen Ag^+-Ions. Bei Kupfer und Gold ist zwar die Suszeptibilität des freien einwertigen Ions empirisch kaum einwandfrei zu ermitteln; doch liegen die Suszeptibilitäten der beiden Metalle so zu der des Silbers, daß fraglos die Gitter der drei einwertigen Edelmetalle sich im gleichen Zustand befinden; und zwar ist offenbar ein Zustand sehr angenähert, den man als „idealen Metallzustand" bezeichnen könnte: Abgeschlossene einwertige Ionen in den Gitterpunkten und ein Fermigas von einem Leitungselektron pro Atom. — Bereits die Alkalimetalle zeigen in ihrem Magnetismus eine deutliche Abweichung von den so berechneten Werten in paramagnetischer Richtung, die man wohl nach Bloch (1) darauf zurückführen kann, daß die Leitungselektronen im Gitter sich nicht völlig kräftefrei bewegen, sondern dem periodischen Kraftfeld der Atomionen unterliegen, was eine Vergrößerung ihres Paramagnetismus zur Folge hat. Immerhin scheint sich der nach Pauli zu erwartende Gang der Suszeptibilitäten für die Reihe der Alkalimetalle anzudeuten, soweit die noch vorhandene Ungewißheit der Meßwerte eine Aussage erlaubt. [(15) Fig. 1—3.]

Einen starken Paramagnetismus, der bei tiefen Temperaturen recht genau dem Curiegesetz gehorcht, zeigen die bisher gemessenen seltenen

1) Dieser Elektronenparamagnetismus wird nach Landau noch zu einem Drittel von einer diamagnetischen Suszeptibilität kompensiert.

Erdmetalle (11); und zwar ergibt die übliche Berechnung nach Langevin Werte für die magnetischen Atommomente, die gerade die Erwartungen der Hundschen Theorie für freie Ionen der seltenen Erden erfüllen; doch entsprechen sie auffälligerweise bei Praseodym und Erbium nicht den dreiwertigen Ionen, sondern dem vierwertigen Pr^{4+} und dem einwertigen Er^{+}. Die freien Zwischenschalenmomente bestimmen allein den Magnetismus nur bei tieferen Temperaturen. Wenn der Ionenmagnetismus bei höherer Temperatur zurücktritt, machen sich durch starke Abweichung vom Curiegesetz noch andere paramagnetische Einflüsse geltend, offenbar von den äußeren metallischen Bindungselektronen herrührend, die jedoch den nach Pauli zu erwartenden Wert weit übertreffen. [(15) Fig. 6, Tab. 5.]

Bei der großen Zahl der übrigen Metalle ist das magnetische Verhalten nicht so durchsichtig. Deutlich unterscheiden sich zwei Klassen von Metallen:

1. Die im periodischen System an *Cu*, *Ag*, *Au* anschließenden Elemente der „rechten Untergruppen", die sämtlich diamagnetisch sind. [(15) Tab. II.] Sie sind vor allem durch den Übergang von metallischer zu homöopolarer Gitterbindung gekennzeichnet.
2. Die auf die Alkalimetalle folgenden, durchweg para- (bzw. ferro-) magnetischen „Übergangsmetalle"; (nur Strontium wurde diamagnetisch gefunden, was wohl noch der Nachprüfung bedarf). [(15) Tabelle III.]

Bei den Übergangsmetallen kommen die beiden eingangs bezeichneten Typen von Paramagnetismus in reiner Form nicht vor. Ihr magnetisches Verhalten stellt offenbar Übergänge zwischen diesen beiden Grenztypen dar.

Rein formal bietet das Weißsche Gesetz $[\chi\,(T-\Theta)=C]$, das ja in Praxis sehr häufig an Stelle des Curiegesetzes befolgt wird, die Möglichkeit zu einem solchen Übergang. Wenn in dem zur Darstellung der Messung gebräuchlichen $^1/\chi$-T-Diagramm die Neigung der Geraden immer flacher wird, so erhält man mit $\Theta=-\infty$ und $C=\infty$ temperaturunabhängigen Paramagnetismus. Die übliche physikalische Interpretation der Weißschen Theorie $(\mu=\sqrt{3RC})$ wird dann natürlich illusorisch. Schon aus diesem Gesichtspunkt heraus dürfte für diese Interpretation auch dann schon große Vorsicht am Platze sein, wenn zwar eine deutlich geneigte $^1/\chi$-T-Gerade, aber ein stark negativer Θ-Wert vorliegt.

Bei der Mehrzahl der Übergangsmetalle ändert sich der Magnetismus gar nicht oder nur sehr geringfügig mit der Temperatur. Doch überschreiten die Suszeptibilitäten meist sehr stark den nach Pauli berechneten Elektronenmagnetismus. Man müßte also schon nach Bloch das periodische Potential der Gitterionen zur Erklärung heranziehen. Eine numerische Berechnung in Einzelfällen ist jedoch noch nicht versucht.

Auffälligerweise befolgen nur die beiden Endglieder ihrer Reihen, Palladium und Platin, einigermaßen das Weißsche Gesetz – abgesehen von den ebenfalls ihre Reihe abschließenden drei ferromagnetischen Eisenmetallen, die ihm oberhalb ihres Curiepunktes gehorchen. Fig. 1 zeigt

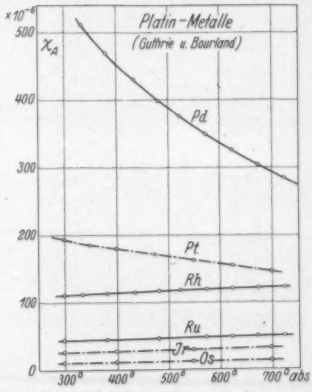


Fig. 1

für die sechs Platinmetalle in der Temperaturabhängigkeit ihrer Atomsuszeptibilität (χ_A) sehr anschaulich den Übergang vom temperaturunabhängigen Paramagnetismus zur Befolgung des Weißschen Gesetzes [Messungen von Guthrie und Bourland (6)]. Die vier Elemente vor *Pd* und *Pt* haben allerdings eine mit der Temperatur sogar schwach ansteigende Suszeptibilität, ein Verhalten, das außerhalb der beiden obenerwähnten Typen fällt und das – wenigstens in krassen Fällen – wohl nur durch ein mit der Temperatur verschiebliches Gleichgewicht zwischen magnetisch verschiedenen Gitterbestandteilen erklärt werden kann [vgl. Klemm (8)].

Für Palladium zeigt Fig. 2 im einzelnen die Messungen verschiedener Autoren im $^1/\chi$-T-Diagramm. Dabei ist an allen Meßwerten eine Korrektur für den Diamagnetismus des Atoms angebracht im Betrag von $\chi_{dia}=-0{,}545\cdot10^{-6}$, mit Hilfe deren Kopp und Foëx (4) ihre Messungen sehr genau auf eine Gerade bringen konnten. Theoretisch erscheint diese Korrektur

($\chi_A = -58 \cdot 10^{-6}$) freilich recht hoch. Doch reicht sie für die Meßreihe von Guthrie und Bourland offenbar noch nicht einmal aus. Bei tieferen Temperaturen sind deutliche Abweichungen von der Geraden von Kopp und Foëx und anscheinend überhaupt vom Weißschen Gesetz; freilich beansprucht die Meßreihe von Kamerlingh Onnes und Oosterhuis keine äußerste Genauigkeit. In erster Näherung aber wird offenbar der Suszeptibilitätsverlauf in dem ganzen zugänglichen Temperaturbereich durch das Weißsche Gesetz gut dargestellt, und da der Θ-Wert (etwa $-225°$) nicht allzu stark negativ ist, beansprucht die Berechnung eines Ionenmomentes für das Metall wohl einiges Vertrauen. Der Wert von acht Weiß-Magnetonen ist durchaus verträglich mit der Theorie (für Pd^+: 17,6

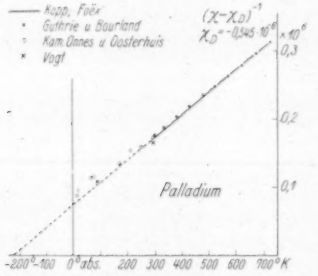


Fig. 2.

nach Hund, 8,6 nach Bose-Stoner), zumal sogleich zu besprechende Erscheinungen es wahrscheinlich gemacht haben, daß im Palladiummetall nur ein Teil der Atome ionisiert ist (14).

Für Platin ergaben magnetische Messungen bei tiefen Temperaturen verwickelte Verhältnisse und Unterschiede verschiedener Platinproben (2). Die Temperaturabhängigkeit ist hier schon wesentlich geringer als bei Palladium (vgl. Fig. 1) und führt zu $\Theta = -1000°$ bis $-3500°$. So tauchen hier gegen eine Berechnung der Ionenmomente durchaus schon die erwähnten Bedenken auf.

Daß nur gerade bei den Elementen am Ende der Übergangsreihen das magnetische Verhalten mit mehr oder weniger Wahrscheinlichkeit auf das Vorhandensein unabgeschlossener Ionen im Metall hindeutet, erscheint im Hinblick auf ihren Atombau sehr verständlich. Für die Übergangselemente ist charakteristisch, daß ihre Valenzbetätigung von zwei *s*- und von *d*-Elektronen der nächst niedrigeren Schale herrührt; es ist anzunehmen, daß auch an der metallischen Bindung der reinen festen Elemente *d*-Elektronen beteiligt sind. Besitzt das Atom nur wenige *d*-Elektronen, so ist es kaum anders zu denken, als daß die Sprengung der *d*-Schale durch die Wechselwirkung eine vollständige ist, daß also kein unabgeschlossenes Ion mit einem magnetischen Moment zurückbleibt. Dagegen entsteht offenbar ein starker Elektronenparamagnetismus nach Pauli-Bloch. Wenn dagegen am Ende der Übergangsreihen die Elektronenzahl zum mehr oder weniger vollständigen Abschluß der *d*-Schale ausreicht, so wird sich auch im Metallgitter eine Tendenz bemerkbar machen, diesen Abschluß der *d*-Schale, soweit es geht, wirklich zu vollziehen.

Eine solche Tendenz äußert sich offenbar im magnetischen Verhalten von Palladium und vielleicht von Platin, in deren einwertigen Ionen ja die *d*-Schale schon bis auf eine einzige Lücke vollbesetzt ist. Am unmittelbarsten tritt dies Bestreben aber in den Mischkristallen des Palladiums mit den drei Edelmetallen zutage: Die auffällige Tatsache, daß *Pd* sich diamagnetisch in Gold löst, verlangt geradezu die Deutung, daß die gelösten *Pd*-Atome ungeladen mit abgeschlossener *d*-Schale in den Mischkristall eintreten, wobei die metallische Bindung durch die Valenzelektronen des Goldes aufrechterhalten wird (14)[1]. Inzwischen wurde von Svensson (13) auch in den Mischkristallreihen mit Silber und Kupfer[2] genau das gleiche Verhalten gefunden; in diesen Reihen zeigen die Legierungen bis etwa 40 Atom-Proz. sogar stärkeren Diamagnetismus als das Edelmetall. Die geradlinige Extrapolation ergab für die Atomsuszeptibilität des Palladiumzusatzes $\chi_A = -30 \cdot 10^{-6}$, was gut übereinstimmt mit dem Wert für das Ag^+-Ion, das den gleichen Elektronenaufbau besitzt.

Auch ganz andersartige Befunde deuten auf die Tendenz der Elemente am Ende der Übergangsreihen, im Metallgitter die *d*-Schalen möglichst vollständig aufzufüllen. In den binären Legierungsreihen von *Cu*, *Ag*, *Au* mit zahlreichen anderen Metallen verschiedener Wertigkeit treten charakteristische Phasen von ganz bestimmtem Gittertyp immer bei solchen Zusammensetzungen auf, bei denen die Gesamtzahl der von beiden Legierungspartnern beigesteuerten Valenzelekronen zur Atomzahl in einem ganz bestimmten Verhältnis steht. In diese „Hume Rutherysche Regel" ordnen sich nun seltsamerweise an Stelle der Edelmetalle die drei Eisenmetalle und Mangan ein, wenn man ihnen die Valenzelektronenzahl 0 zuschreibt [vgl. z. B. (3)]. Auch diese Legierungen würden

1) Die gleiche Vorstellung leitete unabhängig Linde (9) aus dem Vergleich der atomaren Widerstandserhöhungen ab, die verschiedene Fremdmetalle in Gold bewirken.

2) Für *Cu*–*Pd* auch vom Verf. festgestellt (noch unveröffentlicht; vgl. H. J. Seemann, Vortrag i. d. Ges. f. Metallk., Zeitschr. f. Metallkunde, 1932).

hiernach die Eisenmetalle als ungeladene Atome (d. h. also mit intakt gebliebener d-Schale) enthalten.

Allein eine nähere Betrachtung des magnetischen Verhaltens führt zunächst einmal dazu, daß diese Vorstellung nicht in allen Fällen ganz wörtlich zu nehmen ist; weiterhin legen es aber gerade die magnetischen Befunde nahe, die Vorstellung in etwas modifizierter Form genauer zu präzisieren.

Schon im System Gold-Palladium bereitet bei größeren Pd-Konzentrationen der magnetische Befund der Deutung Schwierigkeiten. Will man das Auftreten des Paramagnetismus auf der Palladiumseite durch die Verschiebung des Gleichgewichts $Pd_{\text{diam.}} \rightleftarrows Pd_{\text{param.}} + \Theta$ erklären, so müßte die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität den Charakter des Ionenparamagnetismus haben, also wie bei reinem Palladium das Weißsche Gesetz befolgen, wobei Θ sich möglicherweise in der Reihe stetig ändern könnte. Nur bei kleinem Goldgehalt ist das der Fall; schon bei 20 Atom-Proz. Gold tritt dagegen der Typ des temperaturunabhängigen Magnetismus auf, trotzdem bei Zimmertemperatur χ_A hier noch halb so groß ist wie bei reinem Palladium. Allerdings wächst auch hier und bei größerem Goldgehalt der Paramagnetismus mit Abkühlung auf $-183°$ C ein wenig, aber in einem seiner Natur nach noch nicht näher aufgeklärten langsamen Vorgang. Auf ein Ionenmoment läßt der Paramagnetismus dieser Mischkristalle nicht schließen, ebensowenig wie bei der Mehrzahl der Übergangselemente [(14) Fig. 8 und 9].

Im Zusammenhang hiermit ist es von Interesse, was für ein magnetisches Verhalten die anderen Elemente am Ende der Übergangsreihen in Zusätzen zu den Edelmetallen bewirken. Fig. 3 enthält dafür einige Beispiele. Sie zeigt außerdem, was für ein Verhalten nach der oben skizzierten Vorstellung theoretisch zu erwarten wäre. Von den freien Atomen der Übergangselemente ist allein Pd diamagnetisch; die Konfiguration von Ni und Pt im Grundzustand ist $s^2\,d^8\,{}^3F_4$; die von Fe: $s^2\,d^6\,{}^5D_4$. Würden die Zusätze dieser Metalle als freie Atome in das Goldgitter eintreten und dementsprechend einen Paramagnetismus nach Langevin (Curie-Gesetz) bewirken, so würde die Atomsuszeptibilität der Legierungen bei Zimmertemperatur (aus den theoretischen Momentwerten berechnet) den in Fig. 3 bezeichneten Verlauf haben. Eingezeichnet ist ferner das entsprechende Verhalten für gelöste $d^9\,{}^2D_{5/2}$-Atome (-Ionen; z. B. Ni^+).

Nach dem experimentellen Befund treten Platin [Messungen von Johansson und Linde (9)] und Nickel[1]) im Gegensatz zu Pd zwar paramagnetisch in das Goldgitter ein, aber die Suszeptibilitätsänderung ist viel schwächer, als der skizzierten Vorstellung entspricht. Man könnte dafür noch die Erklärung versuchen, daß auch von Pt und Ni die Mehrzahl der Atome im abgeschlossenen d^{10}-Zustand, der freilich im freien Atom nicht der tiefste ist, in das Goldgitter eintritt und nur ein kleiner Teil im paramagnetischen Zustand d^8 oder auch d^9; aber dann müßte die Temperaturabhängigkeit dieses

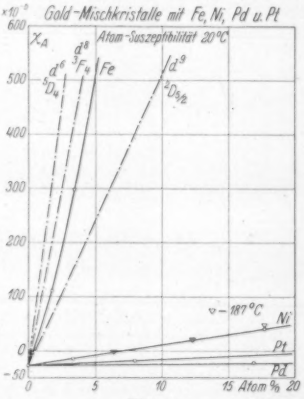


Fig. 3.

Paramagnetismus das Curiesche oder wenigstens das Weißsche Gesetz befolgen. Für die Reihe Au—Pt steht die Messung der Temperaturabhängigkeit noch aus. Die Au—Ni-Legierungen — sie bilden auf der Goldseite bei niedrigen Temperaturen bis etwa 15 Atom-Proz. Mischkristalle — zeigten zwischen $+20°$ und etwa $-100°$ C keine χ-Änderung, erst bei noch tieferen Temperaturen einen schwachen Anstieg des Paramagnetismus. Das $1/\chi$-T-Diagramm (Fig. 4) zeigt keine Andeutung eines Weißschen Gesetzes, das auf mehr oder weniger freie Atommomente hinwiese, sondern typischen temperaturunabhängigen „Metallmagnetismus". (Bei dieser Darstellung wurde der Diamagnetismus des Grundmetalls Gold vom gemessenen χ in Abzug gebracht.)

Die Vorstellung, daß die Übergangselemente als neutrale, im spektroskopischen Grundzustand befindliche Atome sich in den Gittern der

[1]) Diese Messungen hat kürzlich im Marburger Physikalischen Institut Herr cand. rer. nat. Krüger ausgeführt, dem ich auch an dieser Stelle vielmals danke. Für die Herstellung der Proben bin ich der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Pforzheim zu Dank verpflichtet.

Edelmetalle lösen, ist also nach dem magnetischen Befund allein für *Pd* möglich, nicht dagegen für *Ni* und *Pt*. Übrigens müßten *Ni*- und *Pt*-Atome im $s^2 d^8$-Zustand beim Eintritt in das Metallgitter wohl zweifellos ihre beiden *s*-Elektronen als Leitungselektronen verlieren; sie wären also gerade dann nicht neutral, sondern zweifach ionisiert. Ungeladen können sie wohl nur eintreten, wenn alle zehn Elektronen in der *d*-Schale bleiben. Und gerade darauf deutet doch vielleicht der magnetische Befund hin, wenn man etwa weiterhin annehmen darf, daß ihre *d*-Schale nicht vollkommen abgeschlossen,

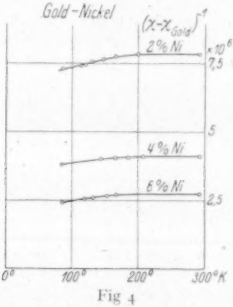


Fig 4

sondern durch Wechselwirkung mit der Umgebung etwas „aufgelockert" ist, was den Diamagnetismus völlig abgeschlossener Schalen in den geringen temperaturunabhängigen Paramagnetismus der *Ni*- und *Pt*-Zusätze überführen könnte. Dieselbe Auflockerung der vollbesetzten *d*-Schalen würden dann gelöste *Pd*-Atome erst bei beträchtlich größerer Konzentration in den Edelmetallgittern erfahren, und darin würde sich auch hier der für freie Atome bestehende Unterschied des *Pd* gegenüber *Ni* und *Pt* äußern[1]).

Dieses Bild würde sich berühren mit Vorstellungen von Dehlinger (3b), der eine solche Auflockerung vollbesetzter *d*-Schalen sogar in den Edelmetallen vermutet, und zwar wachsend in der Reihenfolge *Ag*, *Cu*, *Au* (vgl. die Stellung von *Pd* zu *Ni* und *Pt*!), erkennbar z. B. in der Farbe dieser Metalle. Bei den Edelmetallen müßte diese Auflockerung freilich noch so unbedeutend sein, daß sie sich magnetisch noch nicht äußert (vgl. oben Abs. 2).

Ganz anders ist das Verhalten von gelöstem Eisen, das maximal nur acht Elektronen für die *d*-Schale zur Verfügung hat. Nach Messungen von Shih (12) geht die Kurve bei Zimmertemperatur, wie Fig. 3 zeigt, vom Gold zwar schwächer geneigt aus als die theoretische d^8-Kurve, nähert sich ihr aber mit wachsendem *Fe*-Gehalt. Die Suszeptibilitäten der *Au-Fe*-Legierungen zeigen starke Temperaturabhängigkeit. Freilich sind die $^1/\chi$-*T*-Kurven keine Geraden, sie sind schwach konvex zur *T*-Achse (und zwar ist die Krümmung viel stärker, als daß sie durch einen plausiblen temperaturunabhängigen Atomdiamagnetismus korrigiert werden könnte); doch ist als erste Näherung das Weißsche Gesetz unverkennbar. Die Extrapolation unter die Zimmertemperatur führt zu positivem Θ, also ist bei tiefen Temperaturen offenbar Ferromagnetismus erreichbar. Hiermit dürfte auch zusammenhängen, daß die Konzentrationsabhängigkeit der Suszeptibilität bei einer Temperatur einem quadratischen Gesetz gehorcht (die Krümmung des Kurvenbeginns ist in Fig. 3 zu erkennen; die Kurve wurde bis 16 Atom-Proz. *Fe* weiter verfolgt; 28 Atom-Proz. *Fe* ergaben bei Zimmertemperatur Ferromagnetismus): Bekanntlich nimmt in den Mischkristallreihen eines der Eisenmetalle mit einem nichtferromagnetischen Metall die Curie-Temperatur mit wachsendem Fremdmetallzusatz ab. Oberhalb des Curie-Punktes bedingt also Konzentrationserhöhung des Eisenmetalls einerseits als solche eine proportionale Suszeptibilitätserhöhung, andererseits das gleichzeitige Anwachsen von Θ nach dem Weißschen Gesetz $\chi = C/(T-\Theta)$ eine weitere Zunahme von χ; das Zusammenwirken kann einen quadratischen Zusammenhang bedingen.

Im Gegensatz zu den drei Endgliedern der Übergangsreihen *Ni*, *Pd* und *Pt* tritt also *Fe* anscheinend wirklich als Atom mit dem freien Moment einer unabgeschlossenen *d*-Schale in das Goldgitter ein. Die Atommomente bedingen einen in großen Zügen der Weißschen Theorie gehorchenden Paramagnetismus, der bei genügender Anreicherung der *Fe*-Atome und genügend tiefer Temperatur in Ferromagnetismus übergeht. — Auch bei verdünnten Lösungen der Eisenelemente in Platin und Palladium scheint derselbe Unterschied zu bestehen. Nach Messungen von Constant (2a) erzeugen *Co*-Zusätze von wenigen Prozent im *Pt* und *Pd* Ferromagnetismus, ebensoviel gelöstes *Ni* dagegen noch nicht.

Wie erfolgt nun aber in den Mischkristallen mit *Ni* der Übergang zum Ferromagnetismus des reinen Nickels? Im System *Au-Ni* ist dieser Übergang wegen der Löslichkeitsgrenze des Nickels nicht zu erreichen, wohl aber in der lückenlosen Mischkristallreihe Kupfer-Nickel [Messungen von Gans und Fonseca (5) und Williams (16)]. Die letzteren zeigt Fig. 5. Bezeichnenderweise bewirkt auch im Kupfer Nickelzusatz zunächst nur einen geringfügigen Paramagnetismus von derselben Größenordnung wie

1) Die hier entwickelte Vorstellung geht etwas über das in Nauheim Vorgetragene hinaus; sie entstand nach Gesprächen mit Herrn Dehlinger.

im Gold. Die Temperaturabhängigkeit zeigt ebenfalls keineswegs das Weißsche Gesetz, sondern schwach gekrümmte Kurven mit einem Suszeptibilitätsmaximum bei Temperaturen von etwa 300 bis 450° C, also wieder den Typ des „Metallmagnetismus" mit geringfügiger Temperaturabhängigkeit. Erst bei etwa 35 Atom-Proz. *Ni*

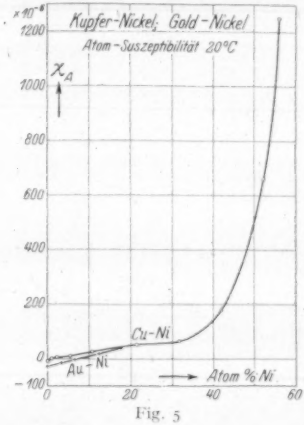


Fig. 5

setzt ein rapider Anstieg des Paramagnetismus ein in ganz ähnlicher Weise, wie er in der Reihe *Au-Fe* sofort mit dem ersten Eisenzusatz beginnt; erst jetzt offenbar treten *Ni*-Ionen mit ihrer unvollständigen *d*-Schale im Mischkristall auf.

Literaturverzeichnis.

1) F. Bloch, Zeitschr. f. Phys. **53**, 216, 1929.
2) P. Collet u. G. Foëx, Journ. d. Phys. (7) **2**, 290, 1931.
2a) F. W. Constant, Phys. Rev. **36**, 1654, 1930.
3) U. Dehlinger, a) Ergebn. d. exakt. Naturw. **10**, 325, 1931; b) Zeitschr. f. El. Chem. **38**, 148, 1932.
4) G. Foëx, Ann. de Physique (9) **16**, 174, 1921.
5) R. Gans u. A. Fonseca, Ann. d. Phys. **61**, 742, 1920.
6) A. M. Guthrie u. L. T. Bourland, Phys. Rev. **37**, 303, 1931.
7) C. H. Johansson u. J. O. Linde, Ann. d. Phys. (5) **5**, 762, 1930.
8) W. Klemm u. W. Schüth, Zeitschr. f. anorg. u. allg. Chem. **203**, 104, 1931.
9) J. O. Linde, Ann. d. Phys. (5) **10**, 52, 1931.
10) Kamerlingh Onnes u. E. Oosterhuis, Comm. Leiden **139**, 58, 1914.
11) M. Owen, Ann. d. Phys. (4) **37**, 657, 1912.
12) J. W. Shih, Phys. Rev. **38**, 2051, 1931.
13) B. Svensson, Ann. d. Phys. (5) **14**, 699, 1932.
14) E. Vogt, Ann. d. Phys. (5) **14**, 1, 1932.
15) E. Vogt, Ergebn. d. exakt. Naturw. **11**, 323, 1932.
16) E. H. Williams, Phys. Rev. **38**, 828, 1931.

Marburg, Physikalisches Institut der Universität.

Hermann Auer (München), Kritische Untersuchungen über die Bestimmung paramagnetischer Ionenmomente in Lösungen.

Der Streit über die Ganzzahligkeit der sog. Weißschen Magnetonenzahlen bei der Suszeptibilitätsmessung von Lösungen paramagnetischer Salze veranlaßte uns, noch einmal systematische Untersuchungen über die Methode und die Berechnungsarten anzustellen, die den bisherigen Bestimmungen der Atommomente zugrunde liegen. Als wesentlich neuer Gesichtspunkt kam hinzu, daß Untersuchungen des Ramaneffektes in Salzlösungen Veränderungen der Wasserbanden zeigen, die sowohl von der Art des Salzes als von der Konzentration abhängig sind. Eine eventuell damit verbundene Suszeptibilitätsänderung des Wassers wäre aber von grundlegender Bedeutung für die Messung paramagnetischer Atommomente in Salzlösungen, weil die Wasserkorrektur von gleicher Größenordnung sein kann wie die Suszeptibilität der in der Lösung enthaltenen Salze.

Die experimentelle Bestimmung magnetischer Ionenmomente in Lösungen wurde bisher fast durchweg mit der Quinckeschen Steighöhenmethode durchgeführt. Aus der Steighöhe h_L der Lösung berechnet sich nach der normalen Quinckeschen Steighöheformel

$$h_L = \frac{H^2 - H_0^2}{2g} \cdot \frac{\varkappa_L - \varkappa_{\text{Gas}}}{\sigma_L - \sigma_{\text{Gas}}}$$

durch Division der Volumensuszeptibilität $\varkappa_L$ durch die Dichte σ_L die Massensuszeptibilität χ_L der Lösung, aus der sich unter Annahme der Gültigkeit des Wiedemannschen Additivitätsgesetzes

$$\chi_L = p \cdot \chi_S + (1 - p)\, \chi_{LM}$$

die Salzsuszeptibilität χ_S bei bekannter Lösungsmittelsuszeptibilität χ_{LM} ergibt (p = Massenkonzentration in g Salz pro g Lösung). Das Curie- bzw. Weißsche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} + \chi_d$$

liefert unter Berücksichtigung des diamagnetischen Anteils χ_d des Anions und Kations die Curie-Konstante, aus der sich im Langevinschen Ansatz

$$\sqrt{3RC}m = 1123{,}5\mu_W$$

eine dem Atommoment proportionale Größe, z. B. die sog. Weißschen Magnetonen ergeben.

Für die Berechnung der Atommomente aus der Curie-Konstante muß man unter allen Umständen die Temperaturabhängigkeit der Salzsuszeptibilität und damit des Lösungsmittels, kennen. Denn im allgemeinen gilt nicht das

Curiesche, sondern das Weißsche Gesetz mit von Null verschiedenem Θ, und zwar auch bis zu den verdünntesten Lösungen. Ob diesem Gesetz eine physikalische Bedeutung zugrunde liegt oder ob es eventuell als abgekürzte Reihenentwicklung aufzufassen ist, soll hier nicht näher berührt werden.

Als Grundlage für die weitere Auswertung war die Quinckesche Steighöhenmethode einer kritischen Prüfung zu unterziehen. Diese bezog sich zunächst auf die Kontrolle der Unbeeinflußbarkeit der Oberflächenspannung durch starke magnetische Felder. Es konnte denn auch in einer schon veröffentlichten Arbeit[1]) nachgewiesen werden, daß eine Änderung der Oberflächenspannung α innerhalb der Meßgenauigkeit von $10^{-6}\alpha$ in Feldern bis 20000 Gauß nicht auftritt.

Eine weitere Prüfung der Methode betraf Überlegungen der Dichteverhältnisse der Meßflüssigkeit in einem teilweise geheizten Steigrohrsystem, deren Außerachtlassung systematische Fehler hervorrufen kann. Ihre komplizierte Berücksichtigung erübrigt sich dann, wenn das für die magnetische Steighöhe maßgebende Gebiet längs der Inhomogenität des Magnetfeldes und das für den hydrostatischen Gegendruck verantwortliche Flüssigkeitsgebiet (diejenigen Teile des Systems, deren Projektion auf die Vertikale sich bei der Verschiebung ändert) auf gleicher Dichte, also gleicher Temperatur gehalten wird.

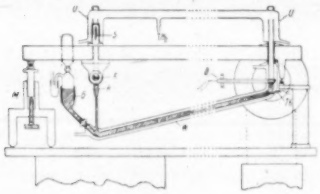


Fig. 1.

Die nach diesen Gesichtspunkten entworfene Apparatur ist in Fig. 1 wiedergegeben. Das in drei Achatschneiden gelagerte Steigrohrsystem, das zur Temperaturänderung von einem Wassermantel W umgeben ist, kann durch einen Mikrometertrieb M um einen, dem Feldmeniskus möglichst nahe gelegenen Punkt gedreht werden. Die Verschiebung des Feldmeniskus wird durch Hebung oder Senkung des anderen Schenkels R so lange kompensiert, bis beide Oberflächen sich relativ zum Rohrsystem in der Ausgangslage befinden, was an dem mitgeschwenkten Kontrollmikroskop K festgestellt wird. Die absolute Höhenverschiebung des feldfreien Schenkels R wird an der Komparatorskala S abgelesen und ist ein Maß für die Suszeptibilität der magnetisierten Flüssigkeit. Das zugehörige Ablesemikroskop mit Zeißschem Spiralokular ist in der Figur nicht wiedergegeben.

Die übrigen Besonderheiten der Apparatur (z. B. Entgasungsgefäß G, Kapillare im Schenkel R, beidseitige Überlaufkappen U, Widerstandsthermometer Th in der Inhomogenität des Magnetfeldes, dauernde Feldkontrolle durch ballistische Spule B in Kompensationsschaltung usw.) waren zwar ausschlaggebend für die erreichte Meßgenauigkeit, sind aber nicht von prinzipieller Bedeutung für die Methode.

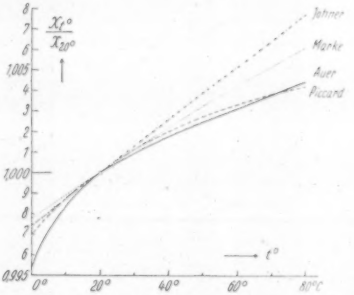


Fig. 2.

Als Prüfstein der Apparatur und zur ständigen Kontrolle wurden Messungen der diamagnetischen Suszeptibilität des Wassers bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt. In Fig. 2 ist unsere Meßkurve im Vergleich zu den neueren der bisher vorliegenden Ergebnisse wiedergegeben. Das Wasser hat also, obgleich es diamagnetisch ist, einen relativ starken Temperaturkoeffizienten. Im Hinblick auf die obenerwähnten Ramanversuche sei darauf hingewiesen, daß auch das Ramanspektrum des Wassers durch Temperaturerhöhung verändert wird.

Bezüglich der Sicherheit der Versuchsergebnisse ist zu sagen, daß selbst die exaktesten der bisherigen Messungen, die von Johner[1]) am Piccardschen Institut, nach seinen Angaben einen Schwankungsbereich von ± 7 Proz. des bei ihm linearen Temperaturkoeffizienten haben, also fast bis zur Markeschen Kurve streuen.

Als Kriterium für die Genauigkeit unserer Methode sind in Fig. 3 die Meßpunkte der Wasserkurve in absoluten Steighöhen eingetragen, die sich als Kontrollmessungen zeitlich ziemlich gleichmäßig auf die letzten zehn Monate verteilen und nur auf gleiche Feldstärke umgerechnet sind. Die Apparatur ergab also innerhalb

1) H. Auer, Zeitschr. f. Phys. **66**, 224, 1930.

1) W. Johner, Helv. phys. act. **4**, 238, 1931.

dieses Zeitraums eine Konstanz von wenig mehr als ein Zehntel Promille der Steighöhe bei Zimmertemperatur bei einer Gesamtsteighöhe von nur etwa 0,28 mm.

Als Beispiel der paramagnetischen Messungen gibt Fig. 4 in der für die Auswertung des

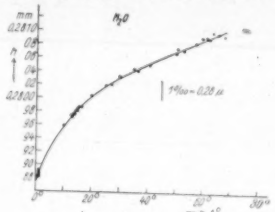


Fig. 3.

Curieschen Gesetzes üblichen Darstellung $1/\chi$ als Funktion von T zwei Grenzkurven einer Verdünnungsreihe von Kobaltchlorid in Wasser (Kurve 1 einfach normal, Kurve 2 $^1/_{100}$ normal). Das Meßgebiet selbst ist besonders gekennzeichnet, die Extrapolation liefert als Abszissenabschnitt den für alle Konzentrationen fast gemeinsamen Curie-Punkt; als Vergleich sind in kleinerem Maßstab die $1/\chi$-T-Kurven einer vor kurzem erschienenen Arbeit von Fahlenbrach[1]) eingezeichnet, die einen ganz anderen Typus aufweisen und dem entsprechend auch in der Aus-

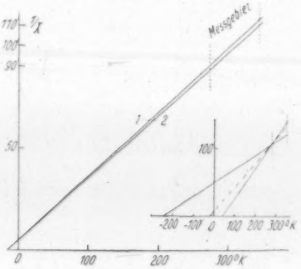


Fig. 4.

wertung der Konzentrationsabhängigkeit der Magnetonenzahlen, wie Fig. 5 zeigt, einen ganz anderen Verlauf ergeben. Die Vergleichskurven von Cabrera, Trümpler und Chatillon haben wohl nur historisches Interesse, da sie teilweise nicht einmal die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität berücksichtigen.

Die Genauigkeit der paramagnetischen Messungen ist aus dem $1/\chi$-T-Diagramm nicht genügend ersichtlich, da die Schwankungen der Meßpunkte innerhalb der Strichbreite liegen. Deutlicher wird dies, wenn wir $\chi \cdot T$ als Funk-

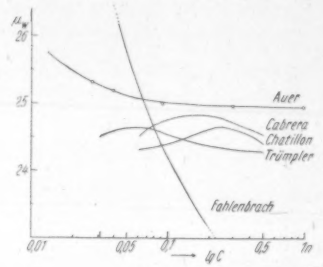


Fig. 5.

tion von χ auftragen (Fig. 6). Das Curie-Weißsche Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta}, \quad \chi T = \chi\Theta + C$$

ergibt in dieser Darstellung Θ als Richtungskoeffizienten der Meßgeraden. Für drei Konzentrationen (1, $^1/_{10}$ und $^1/_{100}$ normal) ergeben sich nur ganz geringe Schwankungen des Θ-Wertes. Die gestrichelten Linien geben für die verdünnteste Lösung die Schwankungsbreite von $\pm 0{,}8°$ an.

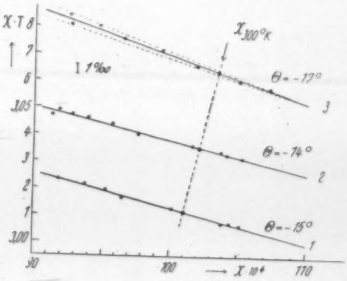


Fig. 6.

Von welcher grundsätzlichen Bedeutung für die Errechnung der Atommomente die eingesetzte Wasserkorrektur ist, zeigt Fig. 7, bei der, ausgehend von den gleichen Lösungssuszeptibilitäten, drei verschiedene Wasserkurven der Auswertung der Magnetonenzahlen zugrunde gelegt sind.

Alle bisher wiedergegebenen Kurven sind so errechnet, daß die Wassersuszeptibilität für die schrittweisen Verdünnungen mit gleichem Temperaturkoeffizienten eingesetzt wurde. Es läge die Annahme nahe, die anscheinende Konzentrationsabhängigkeit der Salzsuszeptibilität

1) H. Fahlenbrach, Ann. d. Phys. **13**, 265, 1932.

auf die Änderungen zu schieben, die die Wassersuszeptibilität durch die Einwirkungen des gelösten Stoffes erfährt. Daß dieser Gesichtspunkt die Verhältnisse aber nicht restlos zu klären ver-

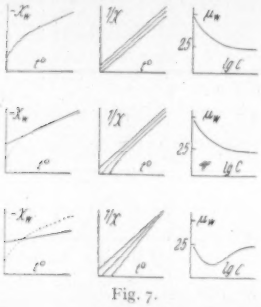


Fig. 7.

mag, haben Versuche an diamagnetischen Salzlösungen ergeben. Als typisches Beispiel seien in Fig. 8 Messungen an K_2CO_3-Lösung dargestellt. Die obere Kurvenschar gibt Lösungssuszeptibilitäten, die untere die mit normalem Wasser berechneten Salzsuszeptibilitäten in schrittweiser Verdünnung 1 bis 3. Der starke Abfall der Kurve 1 ist gesondert zu betrachten; er ist offen-

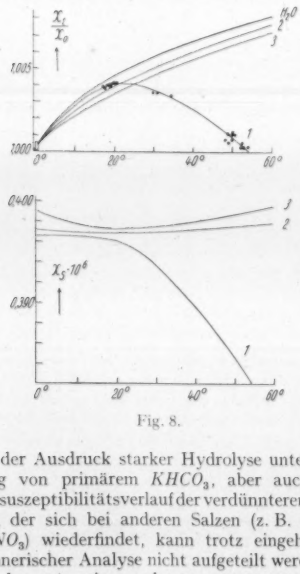


Fig. 8.

bar der Ausdruck starker Hydrolyse unter Bildung von primärem $KHCO_3$, aber auch der Salzsuszeptibilitätsverlauf der verdünnteren Kurven, der sich bei anderen Salzen (z. B. *NaCl*, $NaNO_3$) wiederfindet, kann trotz eingehender rechnerischer Analyse nicht aufgeteilt werden in eine konzentrations- oder temperaturunabhängige Salzsuszeptibilität und eine vernünftig konzentrationsveränderliche Wasserkurve.

Der Fragenkomplex der zeitlichen Variationen paramagnetischer Momente (z. B. Alterungserscheinungen an Kobaltlösungen, wie sie von Lallemand und Fahlenbrach l. c. beobachtet wurden) konnte in gewisser Analogie auch an diamagnetischen Suszeptibilitäten realisiert werden. Es ergaben z. B. Messungen an wäßriger Natrium-Karbonatlösung bei 50° unmittelbar nach dem Erhitzen einen erhöhten Salzsuszeptibilitätswert, der sich allmählich einem bis zu 2 Proz. niedrigeren Endwerte näherte. Der Effekt ist durchaus reversibel und ist wohl durch die allmähliche Gleichgewichtsverlagerung der Hydrolyt- und Polymerisationskomponenten erklärbar.

Die mitgeteilten Messungen legen als Ergebnis nahe: Magnetische Untersuchungen an Salzlösungen sind ein sehr empfindliches Reagens auf die innermolekularen Wechselwirkungen. Aber gerade darum sind extrapolierte Aussagen über die Momente freier Ionen bedenklich. Wenn schon so einfache Salze wie *NaCl* Beeinflussungen ihrer Suszeptibilität durch Wechselwirkung erfahren, um wieviel unübersichtlicher sind die Verhältnisse bei den Salzen der Eisenreihe, die ja geradezu Schulbeispiele für innere Wechselwirkung und Komplexbildung darstellen.

S. Valentiner und G. Becker (Clausthal), Über die magnetischen Eigenschaften des Systems *Mn—Cu—Al*.

Bei einer Voruntersuchung der physikalischen Eigenschaften des Systems *Mn—Cu* ergab sich unter anderem eine starke Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität der Legierungen mit 10—35 Proz. *Mn*-Gehalt im Gebiet der tiefen Temperaturen. — Im System *Mn—Al—Cu* wurden neben anderen physikalisch wichtigen Größen die charakteristischen magnetischen Eigenschaften systematisch durchgemessen. Es gelang, die verwickelten Erscheinungen einigermaßen zu ordnen; die von E. Persson bei Strukturuntersuchungen erkannte Sonderstellung der Legierung $Mn—Al—Cu_2$ konnte auch in den magnetischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Die bei der Untersuchung verwandten Schmelzen wurden in einem für den Zweck von der Notgemeinschaft zur Verfügung gestellten Hochfrequenzofen gewonnen.

W. Kluge (Berlin), Versuche über den selektiven Photoeffekt und die optische Absorption an zusammengesetzten Photokathoden[1]). (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.)

Die spektrale Empfindlichkeitsverteilung der Alkalimetalle im kolloidalen Oberflächenzustand ist bekannt. Jedes der Metalle zeigt einen selektiven Photoeffekt, welcher sich dem normalen Photoeffekt etwa in Form einer Resonanzkurve überlagert. Die für diesen selektiven Photoeffekt von Gudden und Pohl[2]) erbrachte Deutung, daß „man auf elektrischem Wege das optische Absorptionsspektrum adsorbierter Alkaliatome bzw. Moleküle mißt", ist durch die Versuche von Fleischmann[3]) sichergestellt worden. Er konnte an dünnen Alkalischichten in Quarzküvetten eine selektive, vektorabhängige Lichtabsorption nachweisen. Die genaue spektrale Lage des selektiven Lichtabsorptionsmaximums soll nun noch von der Unterlage abhängig sein, auf welcher das Alkalimetall adsorbiert ist. Ich glaube, die Allgemeingültigkeit dieser Auffassung durch Versuche an Photozellen mit einem bestimmten Oberflächenschichtentypus der Photokathode stützen zu können. Dieser Schichtentypus soll durch das Schema $Ag—M_2O—M$ gekennzeichnet werden. Auf Silber als Trägermetall befindet sich eine dünne Alkalioxydschicht M_2O, auf welcher reines Alkalimetall M in feiner Verteilung adsorbiert ist. Es wird angenommen, daß auch in der Oxydschicht noch atomares Alkalimetall, möglicherweise auch Silber eingelagert ist. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß die fertigen Schichten eine Verfärbung zeigen. Die Alkalioxyde sind jedoch sicherlich farblos. Das eingelagerte, im Oxyd suspendierte Alkalimetall wird sich, wenn es nicht zur unmittelbaren Oberflächenschicht gehört, nicht an einer selektiven Elektronenemission beteiligen, wohl aber die Elektronennachlieferung vom Trägermetall zur Oberfläche fördern. Die offenbar durch das auf dem Oxyd adsorbierte Metall bedingten selektiven Photoeffekte wurden bei Mittelung der bis jetzt ausgeführten Messungen im Falle des Cäsiums bei ~ 750 mμ, des Rubidiums bei ~ 660 mμ, des Kaliums bei ~ 500 mμ aufgefunden. Im Falle des Natriums konnte noch keins gefunden werden. Hier scheint es vielmehr mit einem zweiten Maximum zusammenzufallen, welches bei ~ 410 mμ liegt und bei allen Photokathoden unabhängig von der Art des in dem obigen Schichtentypus $Ag—M_2O—M$ substituierten Alkalimetalls bei dieser Wellenlänge liegt. Somit besitzt jede Photokathode zwei Maxima, ein kurzwelliges bei 410 mμ und ein langwelliges. Alle angegebenen Maxima weisen eine gewisse Streuung auf, die jedoch das Wesen der aufgefundenen Erscheinung nicht verwischt. Das an allen Schichten bei der gleichen Wellenlänge $\lambda = 410$ mμ auftretende Maximum hat häufig keinen streng resonanzartigen Verlauf. Offenbar wird man für dieses Maximum die gleiche Deutung heranziehen können, die kürzlich von Ives[1]) für den Verlauf der Ausbeutekurve an unsichtbaren Alkalihäuten auf Silberspiegeln erbracht wurde. Hiernach ist für die Deutung des Verlaufes einer spektralen Ausbeutekurve an diesen Photokathoden die Energiedichte des elektrischen Lichtvektors an der Silberoberfläche bestimmend. Die Energiedichte des elektrischen Lichtvektors an der Silberoberfläche läßt sich, sofern die optischen Konstanten des Silberspiegels bekannt sind, aus der Interferenz des einfallenden und reflektierten Strahles berechnen. Die so von Ives ermittelten Kurven stehen in gutem Einklang mit dem Verlauf der spektralen photoelektrischen Ausbeutekurven.

Man kann nun bei den Photokathoden $Ag—M_2O—M$ die Schicht $M_2O—M$ so dünn auf einen Silberspiegel aufbringen, daß die fertige Photokathode spiegelt. Dann werden aus Gründen der freien Weglänge der Photoelektronen trotzdem nur die Elektronen der Beobachtung zugänglich werden, die der Schicht $M_2O—M$ entstammen. Diese hat nach Schätzungen eine Dicke von 20–50 mμ. Wenn die Oxydschicht zu dünn wird, können die langwelligen Maxima allerdings schwächer werden. Es sind dann aber an solchen Schichten vergleichende Messungen über den Photoeffekt und die Lichtreflexion möglich, wie sie früher schon von Fleischer und Dember[2]) an spiegelnden Kaliumoberflächen vorgenommen wurden. Für die vorliegenden Versuche wurden Photozellen mit planer Kathode benutzt. Es kann gezeigt werden, daß die Lichtreflexion an solchen Photokathoden nicht merklich diffuser erfolgt, als an dem Silberspiegel ohne die aufgebrachte Schicht $M_2O—M$. Die bisher erzielten Ergebnisse an Kalium und Cäsium besagen nun, daß sich die selektive lichtelektrische Wirkung nicht in der Lichtreflexionskurve abzeichnet, d. h. daß den Maxima der photoelektrischen Ausbeute keine Minima der

[1]) Vorläufige Mitteilung.

[2]) B. Gudden u. R. W. Pohl, Zeitschr. f. Phys. **34**, 245, 1925; R. W. Pohl, Naturwiss. **14**, 217, 1926.

[3]) R. Fleischmann, Nachr. v. d. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen, Math.-Naturw. Klasse 1931, Nr. 20.

[1]) H. E. Ives u. Briggs, Phys. Rev. **38**, II, 1477, 1931.

[2]) R. Fleischer u. H. Dember, Zeitschr. f. techn. Phys. **7**, 133, 1926.

Lichtreflexion entsprechen, wie man möglicherweise bei einem derartigen Schichtentypus hätte erwarten können. Offenbar ist auch bei diesem Schichtentypus die Volumenabsorption für das Licht merklich größer als die Oberflächenabsorption. Die Lichtreflexion beträgt im unpolarisierten Licht für eine spiegelnde Photokathode vom Typus $Ag—K_2O—K$ und einem Einfallswinkel $\varphi = 55°$ bei $\lambda = 1200$ mμ 70 Proz., bei 600 mμ 15 Proz., bei 400 mμ 30 Proz. Das Minimum der Lichtreflexion liegt bei 600 mμ. Bei Verwendung von polarisiertem Licht ist für E parallel zur Einfallsebene der Photoeffekt größer, die Lichtreflexion entsprechend kleiner. Für E senkrecht zur Einfallsebene gilt entsprechend das Umgekehrte. Wegen der noch unbekannten optischen Grenzflächenvorgänge zwischen dem Silberspiegel und der eigentlichen lichtempfindlichen Schicht sowie dieser und dem Vakuum ist zunächst eine Bestimmung der wahren optischen Absorption in der wirksamen Schicht nicht möglich. Sicher ist jedoch, daß der Verlauf der Lichtreflexionskurve die unbekannten optischen Grenzflächenvorgänge und die wahre optische Absorption in der nach außen wirksamen Schicht $M_2O—M$ in sich birgt. Der direkte parallele Nachweis einer von der Unterlage bzw. vom Suspensionsmittel abhängigen selektiven Lichtabsorption und eines entsprechenden selektiven Photoeffektes konnte somit vorläufig auf diesem Wege noch nicht erbracht werden. Man wird jedoch nicht daran zu zweifeln haben, daß die oben besprochenen langwelligen selektiven Photoeffekte im Sinne von Gudden und Pohl (siehe oben) zu deuten sind. Denn diese Maxima reihen sich im Sinne steigenden Atomgewichtes der Alkalimetalle nach langen Lichtwellen zu auf, genau so wie die selektiven Maxima der hydrierten Alkalischichten. Nur sind die ersteren gesetzmäßig nach dem Roten zu verschoben. Die Abhängigkeit der Selektivität des Alkalimetalles von der Unterlage tritt klar hervor. Eine andersartige, jedoch wohl ebenfalls optische Deutung werden die kurzwelligen Maxima bei 410 mμ erfahren müssen. Die ausführliche Beschreibung der Versuche sowie die nähere Deutung der Ergebnisse soll in einer gesonderten Arbeit erfolgen.

Otto Deutschbein (Marburg), Über die Spektren des Chroms in Kristallen.

Die Phosphoreszenzspektren der Schwermetallphosphore (z. B. der Lenard-Phosphore) bestehen im allgemeinen aus sehr verwaschenen, mehrere hundert Ångström breiten Banden, die für spektroskopische Untersuchungen nicht sehr geeignet sind. Nur das Chrom, die Seltenen Erden und die Uranylsalze besitzen linienhafte Phosphoreszenzspektren, die einen Aufschluß über die Spektralterme des festen Körpers geben können. Allerdings besitzen die Seltenen Erden und das Uran ziemlich komplizierte Elektronenanordnungen, während sie beim Chrom noch relativ einfach sind. Da andererseits auch die höheren Funkenspektren des Chroms bekannt sind[1]), schien eine genauere Untersuchung der Emissions- und Absorptionsspektren der Chromphosphore lohnend, zumal sich die bisherigen Untersuchungen in der Hauptsache auf den Rubin erstreckten.

Die Phosphore wurden in der üblichen Weise dargestellt[2]). Schmelzmittel wurden nicht benutzt, um möglichst genau definierte Präparate zu erhalten. Um auch die Absorptionsspektren untersuchen zu können, wurden nach der von Verneuil[3]) angegebenen Methode (nach der auch in der Industrie die künstlichen Rubine hergestellt werden) durchsichtige Kristalle dargestellt[4]).

Bei der Darstellung einer möglichst großen Zahl von verschiedenen Chromphosphoren zeigte sich nun, daß das Chrom — im Gegensatz zu den anderen Schwermetallen und den Seltenen Erden — nur dann vom Grundmaterial leuchtfähig aufgenommen wird, wenn es sich isomorph als Cr_2O_3 oder als größeres Molekül in das Gitter des Grundmaterials einlagern kann[5]).

In Tabelle I sind einige charakteristische Beispiele zusammengestellt.

Interessant ist vor allem die Leuchtfähigkeit des $TiMg_2O_4$, das nach den Untersuchungen V. M. Goldschmidts[6]) mit den Spinellen, also auch mit $MgCr_2O_4$, isomorph ist, obwohl das Ti den Platz eines zweiwertigen, Mg den Platz eines dreiwertigen Elementes einnimmt.

Auch die Galliumspinelle geben, wie erwartet[7]), brauchbare Grundmaterialien. Andererseits weist die Tatsache, daß das $BeGa_2O_4$ nicht leuchtfähig ist, darauf hin, daß die Verbindung $BeGa_2O_4$ mit $BeCr_2O_4$ (und damit auch mit $BeAl_2O_4$) nicht isomorph ist. Es tritt hier der seltene Fall ein, daß ein gut leuchtfähiges

1) H. E. White, Phys. Rev. **33**, 672, 1929.

2) Näheres siehe O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 712, 1932.

3) A. Verneuil, Compt. rend. **135**, 791, 1902; ebenda **151**, 131, 1910.

4) Wir haben für die Überlassung und Herstellung von Präparaten auch den Firmen I. G. Farben, Bitterfeld, und Wiedes Karbidwerk, Freyung, sehr zu danken.

5) Vgl. auch E. Tiede u. R. Piwonka, Chem. Ber. **64**, 2252, 1931.

6) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VII, 81, 1926.

7) O. Deutschbein, Ann. d. Phys. **14**, 729, 1932.

Tabelle I.

Chrom ist leuchtfähig in:

α–Al_2O_3	(trigonal)	weil isomorph mit	Cr_2O_3 (trigonal)
α–Ga_2O_3	(„)	„ „ „	Cr_2O_3 („)
$MgAl_2O_4$	(regulär)	„ „ „	$MgCr_2O_4$ (regulär)
$ZnAl_2O_4$	(„)	„ „ „	$ZnCr_2O_4$ („)
$MgGa_2O_4$	(„)	„ „ „	$MgCr_2O_4$ („)
$ZnGa_2O_4$	(„)	„ „ „	$ZnCr_2O_4$ („)
$TiMg_2O_4$	(„)	„ „ „	$MgCr_2O_4$ („)
$BeAl_2O_4$	(rhombisch)	„ „ „	$BeCr_2O_4$ (rhombisch)
MgO	(regulär)	weil es Mischkristalle bildet mit	$MgCr_2O_4$ (regulär)

Dagegen ist Chrom nicht leuchtfähig in:

γ–Al_2O_3	(regulär)	weil nicht isomorph mit	Cr_2O_3 (trigonal)
$BeGa_2O_4$	(?)	„ „ „ „	$BeCr_2O_4$ (rhombisch)
BeO	(hexagonal)	weil keine Mischkristalle mit	$BeCr_2O_4$ (rhombisch)
ZnO	(„)	„ „ „ „ „	$ZnCr_2O_4$ (regulär)

Grundmaterial (Ga_2O_3) durch den Zusatz von 12 Proz. einer farblosen Verbindung (BeO) seine Phosphoreszenzfähigkeit verliert.

Wie schon erwähnt, ist bei den anderen bekannten Phosphoren eine isomorphe Einlagerung des Leuchtstoffes nicht notwendig, und es nimmt auch hier das Chrom eine eigenartige Sonderstellung ein.

Die leuchtfähigen Substanzen wurden mit Licht und Kathodenstrahlen erregt, und zwar wurden die Spektren bei Zimmertemperatur und bei —195° C aufgenommen, ebenso, soweit als möglich, die Absorptionsspektren. Die Phosphore leuchten ziemlich stark, sodaß zur Aufnahme der Spektren nur Belichtungszeiten von einigen Minuten benötigt werden, für die stärksten Linien sogar nur einige Sekunden. Die Emissionsspektren stimmen mit den Absorptionsspektren weitgehend überein, und zwar sind die Spektren, vor allem bei tiefen Temperaturen, äußerst scharf.

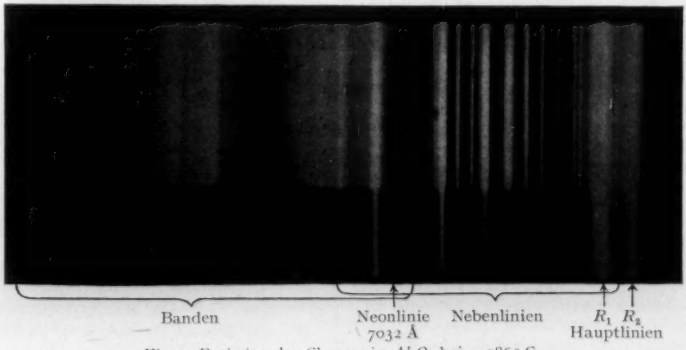


Fig. 1. Emission des Chroms in Al_2O_3 bei — 186° C.

Fig. 1 zeigt das schon bekannte Spektrum des Chroms im Al_2O_3 bei —186° C. Am kurzwelligen Ende des Spektrums (rechts) tritt ein äußerst starkes Hauptdublett auf, das auf der Aufnahme etwa 1000fach überbelichtet ist. Dann folgen nach längeren Wellen einige schwächere, sehr scharfe Nebenlinien, an die sich dann noch weiter nach längeren Wellen verwaschene Banden anschließen. Dieser Aufbau zeigt sich im Prinzip auch in allen anderen Spektren, wie Fig. 2 zeigt. Die nicht ausgefüllten Banden auf der kürzerwelligen Seite der Hauptlinien treten in Emission nur bei hohen Temperaturen auf, in Absorption auch bei tiefen Temperaturen. Dagegen fehlen im Absorptionsspektrum die längerwelligen Banden.

Ein analoges Spektrum wie im Al_2O_3 zeigt das Chrom auch im Ga_2O_3 (das dem gleichen Kristallsystem wie Al_2O_3 angehört), doch ist das ganze Spektrum stark auseinandergezogen. So hat das Hauptdublett einen fünffach größeren Abstand, und auch die zwei stärksten Nebenlinien liegen in weit größerem Abstand.

Die Spektren der regulär kristallisierenden Substanzen — MgO, $MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$ — zeichnen sich durch große Symmetrie und sehr

geringen Dublettabstand aus. Beim MgO ist mir eine Trennung der beiden Komponenten bisher noch nicht möglich gewesen.

Einen merkwürdigen Unterschied zeigen die Spektren des natürlichen und künstlichen $MgAl_2O_4$. Das Spektrum des künstlichen $MgAl_2O_4$ ist einmal viel verwaschener, außerdem zeigt sich noch ein merkwürdiger Intensitätsunterschied. Während die Hauptlinien im natürlichen Spinell äußerst stark sind, liegt an ihrer Stelle beim künstlichen Spinell eine viel schwächere verwaschene Linie. Dagegen ist die nächste Linie im künstlichen Spinell viel stärker, und auch die anderen Triplettgruppen zeigen die gleiche Intensitätsverschiebung. Das künstliche $ZnAl_2O_4$ zeigt dagegen ein ähnliches scharfes Spektrum wie der natürliche Spinell.

Die Galliumspinelle ($MgGa_2O_4$ und $ZnGa_2O_4$) besitzen ein ähnliches, aber noch verwaschenes Spektrum wie das künstliche $MgAl_2O_4$. Auch hier ist die Intensität der Hauptlinien stark geschwächt, während die folgenden Banden intensiver erscheinen. Die Verschiebung der Hauptlinien beim Übergang von $MgAl_2O_4$ zu $ZnAl_2O_4$ ist auch die gleiche beim Übergang von $MgGa_2O_4$ zu $ZnGa_2O_4$. Andere Gesetzmäßigkeiten sind wegen der großen Verwaschenheit der Spektren nicht zu erkennen.

Noch verwaschener ist das Spektrum des Chroms im $TiMg_2O_4$. Wahrscheinlich treten hier

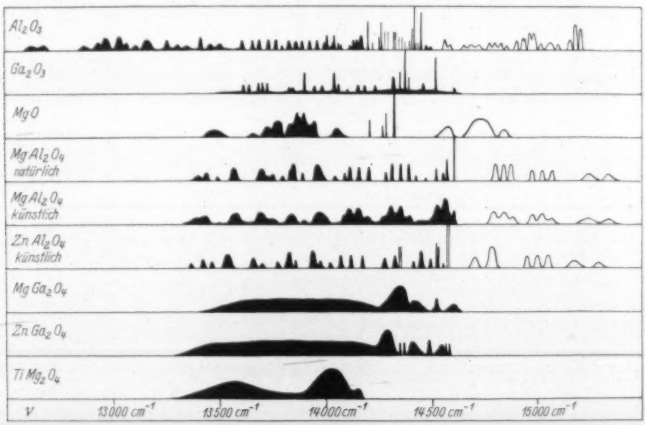


Fig. 2. Emissionsspektren einiger Chromphosphore bei – 186° C.

bei der isomorphen Einlagerung des $MgCr_2O_4$ starke Spannungen auf, die die Verwaschenheit und die starke Verschiebung des Spektrums nach längeren Wellen hervorrufen. Vielleicht deutet die schwache kürzestwellige Bande (in Analogie zum künstlichen $MgAl_2O_4$) auf die ursprüngliche Lage der Hauptlinien hin.

Die Absorptionsspektren haben ein ganz ähnliches Aussehen, doch treten bei ihnen nur die kürzerwelligen Banden auf, während die längerwelligen fehlen. Da die starken Hauptlinien als unveränderter Elektronensprung zu betrachten sind, ist diese Erscheinung als Ergebnis der Boltzmann-Verteilung der durch die Temperatur angeregten Schwingungszustände ohne weiteres verständlich. Außerdem treten noch im blauen Spektralgebiet einige starke Linien auf.

Interessanterweise zeigen auch die kristallwasserhaltigen Chromsalze [z. B. die von Sauer[1]) untersuchten Chromalaune] sowie die wässerigen Chromsalzlösungen ein ganz analoges Absorptionsspektrum im gleichen Spektralgebiet, sodaß diese Spektren den gleichen Elektronenübergängen zugeschrieben werden müssen. Da man als Träger der linienhaften Absorption der Chromkristalle und der wässerigen Lösungen das [eventuell komplex gebundene[1])] Chrom-Ion annehmen muß, wird auch das Cr^{+++} der Träger des linienhaften Emissions- und Absorptionsspektrums der Chromphosphore sein.

Auffallenderweise treten nun in dem von White (a. a. O.) analysierten Funkenspektrum des Cr^{+++} ganz ähnliche Termdifferenzen auf, wie sie den in den Chromphosphoren und Chromsalzen auftretenden Hauptlinien entsprechen. Fig. 3 zeigt im rechten Teil die von White gefundenen Terme des Cr^{+++}.

1) H. Sauer, Ann. d. Phys. **87**. 197, 1928.

Im Cr^{+++} sind alle Schalen außer der $3d$-Schale abgeschlossen, in der sich drei Elektronen befinden. Im Grundterm ^4F (höchster Multiplizität) sind alle Spinvektoren parallel gerichtet. Dagegen entsteht ein angeregter Term von geringerer Multiplizität, wenn ein Elektron seinen Spin umkehrt, und zwar entsteht entweder ein ^2G- oder ein ^2H-Term. Diese Terme kombinieren im Funkenspektrum in Übereinstimmung mit den Kombinationsregeln nicht. Wahrscheinlich handelt es sich aber bei den Phosphoren nicht um eine reine Dipolstrahlung, sodaß dann diese Übergänge erlaubt sind. Der linke Teil der Fig. 3 zeigt die Hauptlinien der verschiedenen Chromphosphore und des Chromalauns im Vergleich mit den berechneten Termdifferenzen des Cr^{+++}. Man erkennt deutlich, daß die roten Hauptlinien überraschend gut mit den Kombinationen $^4F - {}^2G$[1]), die blauen Hauptabsorptionslinien mit den Kombinationen $^4F - {}^2H$ übereinstimmen. (In der Figur sind nur die Übergänge $\Delta j = 0, +1$ eingezeichnet, dazu noch im roten Teil die Übergänge $\Delta j = -1$ und $+2$ gestrichelt.) Ob dabei die Übergänge $\Delta j = +1$ oder $\Delta j = 0$ auftreten, läßt sich bis jetzt noch nicht entscheiden. Vielleicht treten auch beide Übergänge auf, wie man nach dem Spektrum des Disthens annehmen kann. Dort treten nämlich zwei Hauptdubletts auf, die voneinander fast den gleichen Abstand wie die Kombinationen $\Delta j = +1$ und $\Delta j = 0$

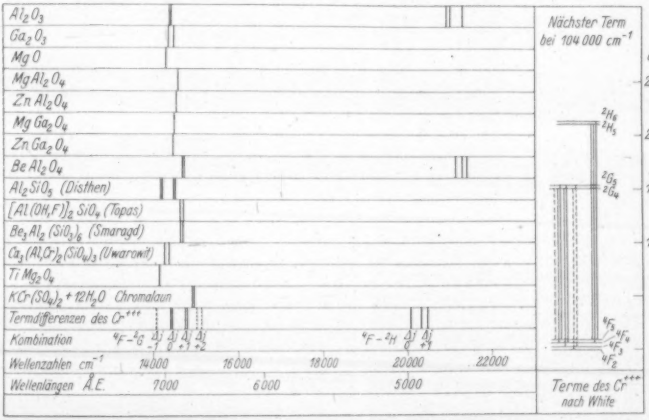


Fig. 3. Hauptemissions- und Hauptabsorptionslinien der Chromphosphore und des Chromalauns verglichen mit den Termdifferenzen des Cr^{+++}.

haben und die Intensitätsregeln der Multipletts befolgen. Wie aus Fig. 4 ersichtlich, sind in beiden Dubletts die von höheren j-Werten ausgehenden Kombinationen die intensiveren Komponenten.

Da die Banden, soweit untersucht[2]), mit den Raman-Linien des Grundmaterials gut übereinstimmen, wird man sie als Überlagerung der Kristallgitterschwingungen des Grundmaterials mit dem Elektronensprung deuten. Dabei sind die in den Phosphoreszenzspektren auftretenden Frequenzdifferenzen durchweg etwas geringer als die entsprechenden Raman-Frequenzen. Wie im nächsten Vortrag von Herrn Tomaschek näher ausgeführt wird, wird die Frequenzverminderung durch die Einlagerung des Leuchtstoffes in das Grundmaterial hervorgerufen.

Die Nebenlinien sind durch die Temperatur in ihrer relativen Intensität nicht so beeinflußbar wie die Banden und scheinen eine andere Ursache zu haben. Wie an anderer Stelle[2]) näher ausgeführt, wird man sie als Aufspaltungen der

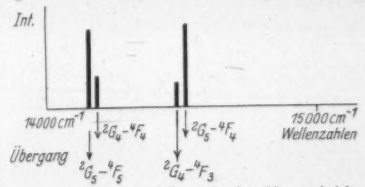


Fig. 4. Intensitätsverteilung in den Hauptdubletts des Disthens.

Hauptlinien durch einen intramolekularen Starkeffekt deuten.

1) Vgl. auch M. N. Saha, Nature **125**, 163, 1930.
2) Vgl. O. Deutschbein, Zeitschr. f. Phys. **77**, 489, 1932.

R. Tomaschek (Marburg/Lahn), Gesetzmäßigkeiten der Linienspektren in festen Körpern. Mit Tafel VIII.

Bereits vor einiger Zeit konnten die wesentlichen Grundzüge der Phosphoreszenzspektren der seltenen Erden in verschiedenen Grundmaterialien, wie Oxyden, Sulfiden, Fluoriden, Sulfaten u. ä. aufgedeckt werden[1]).

Es handelt sich demnach bei diesen Anlagerungsspektren, wie sie im folgenden genannt seien, um Elektronenübergänge der betreffenden Ionen des Leuchtkomplexes, die außer dem Auftreten von Linien infolge von Starkeffekten, sowohl durch die Molekülschwingungen des Komplexes, als auch durch die Gitterschwingungen des Grundmaterials überlagert werden. Hierbei ergibt sich aber die bemerkenswerte Tatsache, daß die in den Termschemata, die für das Spektrum *CaOSm* u. ä. aufgestellt werden konnten, auftretenden Termdifferenzen, die ihre Ursache in den Gitterschwingungen haben, kleiner sind als die nach den üblichen Formeln (Madelung, Nernst, Lindemann, Reststrahlen u. ä.) berechneten Eigenfrequenzen. Die Ursache hierfür ist, wie schon seinerzeit ausgeführt wurde, offenbar darin zu suchen, daß durch den gitterfremden Einbau der Leuchtkomplexe (z. B. Samariumoxyd usw.) Störungen des Gitters in der Umgebung des Leuchtkomplexes entstehen, so daß auf ihn nicht die normalen, sondern gestörte Gitterschwingungen wirken. Der Leuchtkomplex selbst ist hierbei an das Gitter durch schwache chemische Kräfte angelagert und durch Stöße zweiter Art zum Leuchten erregbar zu denken[2]), wenigstens bei dem Typus von Phosphoren, den wir hier besprechen und der allgemein als Lenard-Phosphor bezeichnet wird. Bei den von Herrn Deutschbein im vorhergehenden Vortrag beschriebenen Chromphosphoren ist es in gewissen Fällen anders, worüber unten noch einiges bemerkt ist. Die Störungsfrequenzen sind um so niedriger, je größer die Störung ist, wie Fig. 1 zeigt, wo in der schon früher angegebenen Weise[3]) die berechneten normalen Gitterfrequenzen mit den in den Einlagerungsspektren auftretenden verglichen werden. Da es sich bei allen in Fig. 1 angegebenen Grundmaterialien um reguläre Gitter vom *NaCl*-Typ handelt, sind die Werte direkt untereinander vergleichbar. Man sieht, wie bei Vergrößerung des Ionenradius die Störung kleiner wird, da der eingelagerte Samariumkomplex, der bei gleichem Anion stets annähernd

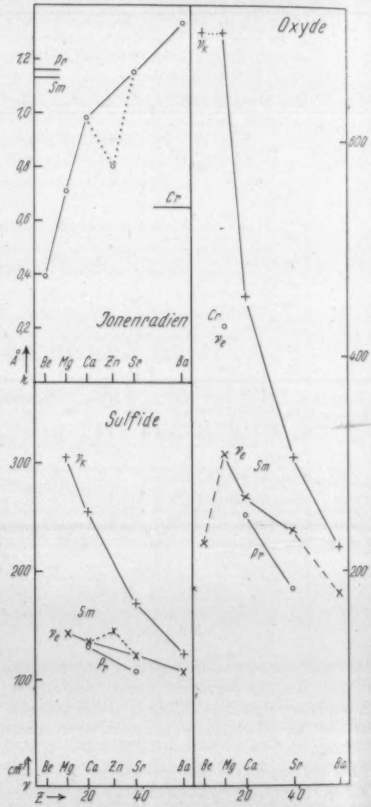


Fig. 1. Termdifferenzen und Gitterschwingungen in Abhängigkeit vom Ionenradius.

dasselbe Volumen beansprucht, dann mehr Platz findet[1]). Wenn diese Überlegungen richtig sind, so müssen sich diese bei *Sm* gefundenen Gesetzmäßigkeiten auch bei den anderen seltenen Erden zeigen. Eine Untersuchung in dieser Richtung

1) R. Tomaschek, Zeitschr. f. El. **36**, 737, 1930. Experimentelles Material, außer den älteren Arbeiten von Urbain und Mitarbeitern: R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 109/561, 1924; **84**, 329/1047, 1928; Sven Fagerberg, Ann. d. Phys. **86**, 435, 1928; Nova Acta Soc. Sci Upsaliensis 1931 (IV) **7**, Nr. 6; H. Evert, Ann. d. Phys. **12**, 107, 1931.

2) R. Tomaschek, Über den Phosphoreszenzvorgang, Sitzungsber. d. Marburg. Naturf. Ges. 1928, 4. Heft, Verlag O. Elsner, Berlin (im Buchhandel).

3) R. Tomaschek, Zeitschr. f. El., a. a. O.

1) Es ist nicht ausgeschlossen, daß beim *Ba* schon eine Überkompensation eintritt, worauf manche Eigenheiten der Spektren in Barium als Kation enthaltendem Grundmaterial hinweisen.

ist vor kurzem am Praseodym[1]) unternommen worden. Die zunächst wesentlich komplizierter als bei Samarium erscheinenden Spektren (siehe hierzu den letzten Teil des Vortrages) ließen sich durch Anwendung verschiedener Temperaturen bei der Emission wesentlich vereinfachen. Es gelang auch, die Hauptteile einiger dieser Spektren in Termschemata einzuordnen. Die hierbei auftretenden Frequenzen, die ebenfalls in Fig. 1 eingetragen sind, stimmen sehr gut mit den bei Samariumphosphoren beobachteten überein, sie sind aber etwas kleiner als diese. Dies ist nun gerade das, was man nach obiger Deutung erwarten muß. Infolge der von V. M. Goldschmidt festgestellten Lanthanidenkontraktion[2]) ist der Radius des dem Sm $(Z = 62)$ vorhergehenden Pr $(Z = 59)$ um etwa 3 Proz. größer, d. h. die Gitterstörungen durch das Pr^{+++} sind ebenfalls entsprechend größer, die Schwingungen entsprechend niedriger zu erwarten, wie es auch die Erfahrung zeigt.

Ich möchte hier nur kurz auf eine interessante thermodynamische Konsequenz der Feststellung der Erniedrigung der Gitterschwingungen durch die Störung hinweisen. Es ist nämlich an den gestörten Stellen infolgedessen die Debyesche charakteristische Temperatur u. U. erheblich kleiner, als im ungestörten Gitter. Denken wir uns z. B. einen Diamanten mit eingelagerten Leuchtkomplexen, so findet bei Zimmertemperatur eine Temperaturbewegung fast ausschließlich an den gestörten Stellen statt. Ich glaube, daß dieser thermodynamisch ausgezeichnete Zustand der Störungsstellen auch für viele Züge der Smekalschen Lockerstellentheorie von maßgebender Bedeutung ist.

Bei Chrom ist, wie gesagt, die Einlagerung weitgehend ungestört, es ist daher die Frequenz des Grundmaterials in den Phosphoren im wesentlichen die gleiche wie im reinen Gitter, wie direkt durch den Ramaneffekt gezeigt werden konnte[3]).

Wir haben also in den Chromphosphoren und in den Lenard-Phosphoren, zu denen auch die der seltenen Erden gehören, zwei ganz verschiedene Typen vor uns. Ihr Verhalten ist auch in vieler Hinsicht verschieden, vor allem, was das Nachleuchten betrifft. Der Rubin, dessen Fluoreszenz wohl kaum von einer Substanz übertroffen wird (Herr Deutschbein konnte manche Spektren mit Expositionszeiten von Sekunden aufnehmen) zeigt nur ein unvergleichlich viel schwächeres Nachleuchten. Ähnlich liegt der Fall bei den Uransalzen, die zu einem ähnlichen Typ zu gehören scheinen (weiteres s. unten). Es dürfte dies seinen Grund darin haben, daß die Fluoreszenzen von Art des Rubins eine ziemlich reine, vom Gaszustand nicht sehr verschiedene, wenn auch durch die elektrischen Felder des Gitters modifizierte Quadrupolstrahlung darstellen, womit auch die Größenordnung des Abklingens ihres Leuchtens durchaus in Einklang steht, während das der Lenard-Phosphore u. U. um viele Größenordnungen länger ist. Die Phosphore der ersten Art zeigen auch eine starke Kopplung zwischen Emissions- und Absorptionsspektrum, die den Lenard-Phosphoren fehlt, für deren Erklärung die am Anfang des Vortrages angegebene Deutung heranzuziehen ist.

Einfluß von Gittertypus und Atomabstand. – Eine zweite Konsequenz dieser Vorstellungen ist, daß ein Zusammenhang zwischen der Gitterstruktur des Grundmaterials und dem Typus der auftretenden Spektren bestehen muß. Eine Betrachtung einer Reihe derartiger Phosphoreszenzspektren zeigt sehr deutlich das Bestehen einer solchen Beziehung. In Fig. 2 ist in Auswahl aus einem sehr großen Material[1]) das Verhalten der beiden kurzwelligen Teilgruppen des Samariums dargestellt. Die Grundmaterialien sind nach dem Typus ihrer Kristallstruktur geordnet. In Fig. 2 ist auch die Gitterkonstante a in Å und der Abstand zwischen elektropositivem und elektronegativem Bestandteil des Gitters ebenfalls in Å angegeben. Der Elektronensprung, der den durch die Schwingungen des Grundmaterials nicht unmittelbar veränderten Energieübergang darstellt („Null"-Linie), ist in diesen Spektren die am meisten rechts liegende Linie, bei MgO mit $\times$ bezeichnet (mit Ausnahme wohl von BeO, wo er die zweite Linie von rechts bildet und von Li_2SO_4 und $CaSO_4$, wo er gar nicht bzw. nur sehr schwach auftritt).

Man sieht zunächst, daß in allen Spektren des gleichen Kristalltypus auch das Aussehen der einzelnen Spektren sehr ähnlich ist. Es tritt dies bei den direkten Aufnahmen[2]) noch viel unmittelbarer hervor, als es auf dieser schematischen Darstellung geschehen kann, so zwar, daß bei einiger Übung schon der bloße Anblick des Spektrums sofort den Kristalltypus des Grundmaterials erkennen läßt.

Betrachten wir zunächst die Oxyde und Sulfide vom Steinsalztyp. Diese Spektren sind charakterisiert durch zwei Dubletts, deren

1) H. Evert, Marburger Dissertation, Ann. d. Phys. **12**, 107, 1931.

2) Geochemische Verteilungsgesetze, Oslo.

3) O. Deutschbein, Zeitschr. f. Phys. **77**, 492, 1932.

1) Zum Teil in den in Anmerkung 1, S. 878 links, angegebenen Arbeiten enthalten, zum Teil in ausführlicher Veröffentlichung in den Ann. d. Phys. begriffen.

2) Solche Aufnahmen siehe z. B. Ann. d. Phys. **84**, Tafel IX–XI, 1927, und Zeitschr. f. Elektroch. **36**, 737, 1930, ferner in der demnächst erscheinenden Arbeit in den Ann. d. Phys.

gegenseitiger Abstand wahrscheinlich in der Schwingung $Sm–X$ (O bzw. S) und deren Dublettbreite in den Gitterschwingungen seine Ursache hat. Betrachten wir zunächst den reinen Elektronenübergang (die mit × bezeichnete Nullinie). Ihre Lage rückt um so mehr nach Violett (nach rechts), je größer die Gitterkonstante wird, und zwar sowohl bei den Oxyden, als auch bei den

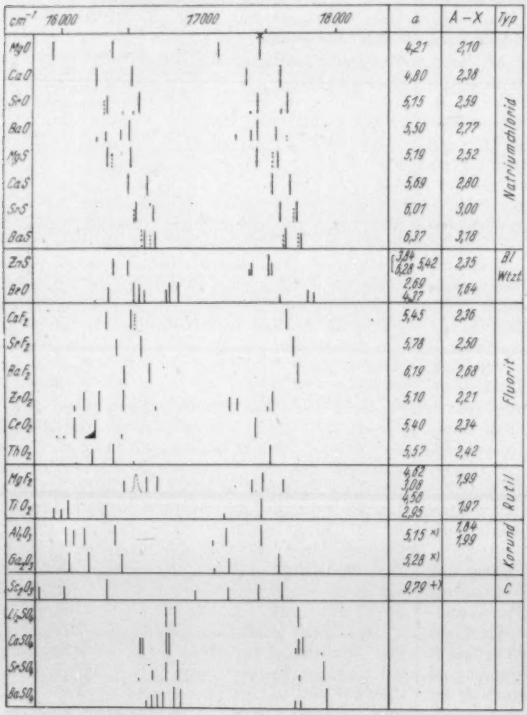


Fig. 2. Lage der zwei kurzwelligen Teilgruppen des Samariumspektrums in verschiedenem Grundmaterial.
× Elementarrhomboëder R_4O_6; + Elementarwürfel $R_{32}O_{48}$.

Sulfiden für sich betrachtet. Man muß daraus folgern, daß der Elektronenübergang durch Störung nach Rot (also zu kleineren Schwingungszahlen) verschoben wird. Es besteht aber keine so direkte Parallelität, wenn man etwa Sulfide und Oxyde untereinandergemischt nach der Gitterkonstante ordnet. Dies ist auch nach den a. a. O.[1]) entwickelten Vorstellungen durchaus verständlich, da das Samarium nicht als Ion

1) Siehe Anm. 2, S. 878.

in das Gitter, wenn auch unter Spannung eingelagert, sondern als eine Art Komplexverbindung[1]) an das Gitter angelagert zu denken ist. Infolgedessen ist auch der besondere Einfluß des Schwefels bzw. Sauerstoffs auf das Samariumion in Betracht zu ziehen. Die Lage der Nullinie zeigt, daß bei Schwefel die Störung größer ist als bei Sauerstoff (Lage der Nullinie relativ langwelliger in den Sulfiden). Es ist dies offenbar eine Auswirkung der von Fajans seinerzeit angegebenen Deformation der Elektronenhüllen und scheint, wie weiter unten bei der Betrachtung des Fluorittypus noch eingehender zum Ausdruck kommt, seinen Grund darin zu haben, daß durch das schwächer polarisierende Schwefelion der Zusammenhang der Molekülfelder im Samariumkomplex lockerer und so den Eingriffen des äußeren Gitterfeldes stärker zugänglich wird.

Die Änderung der Dublettbreite hat, wie Fig. 1 zeigt, ihren Grund in der Größe der Eigenschwingung des Grundmaterials unter Berücksichtigung der Störung.

Wie groß der Einfluß des Gittertyps ist, sieht man an BeO und ZnS, die ebenfalls die chemische Zusammensetzung $A–X$ haben, aber im Wurtzittypus bzw. in dem dazu kommensurablen[2]) Blendetypus kristallisieren. Hierbei scheint ein Unterschied der Spektren im ZnS zwischen Wurtzit- und Blendetypus nicht zu existieren[3]), was ganz verständlich erscheint, da beide Gittertypen kommensurabel und die Atomabstände in beiden Fällen die gleichen sind. Aber gegenüber den anderen Sulfiden besteht ein sehr starker Unterschied, der sich einerseits in der zum Atomabstand viel längerwelligen Lage der Nullinie, ferner in deren starker Aufspaltung[4]) und in der ganz anderen Beschaffenheit der in Fig. 2 nicht dargestellten

1) Vgl. dazu H. Frommherz, Zeitschr. f. Phys. **60**, 233, 1931.
2) V. M. Goldschmidt, Geochem. Verteilungsgesetze VIII, 74, 1927.
3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **84**, 362, 1927.
4) Die gestrichelt gezeichneten Begleiter der regulären Oxyde und Sulfide beruhen auf der Existenz einer zweiten Spektrenart.

roten Linie 15287 cm^{-1} [1]) äußert. Ganz auffallend ist die kurzwellige Lage der Teilgruppe im *BeO*, die nur sehr geringe Intensität hat und ein ganz anomales Verhalten zeigt. Das Spektrum scheint durch die starken elektrischen Wirkungen des abnorm kleinen Berylliumions weitgehend aufgespalten.

Eine Betrachtung des Fluorittypus zeigt ebenfalls innerhalb des ganzen Typus eine ganz charakteristische Anordnung. Eine sehr starke Nullinie (bei schwächeren Expositionen als einzige herauskommend) und eine sehr viel schwächere (etwa im Verhältnis 1:20) längerwellige Teilgruppe. Die Störung bei *ZrO_2* in Fig. 2 dürfte nur scheinbar sein, da offenbar eine Mischung verschiedener Kristalltypen in diesen Präparaten vorliegt. Der Fluorittyp ist ebenso wie der *NaCl*-Typ am Spektrum sofort erkennbar [2]), auch hier ist mit steigender Gitterkonstante eine Verschiebung der Nullinie nach kürzeren Wellen feststellbar. Beim Übergang von den Fluoriden zu den Oxyden ist eine merkliche Verschiebung nach längeren Wellen (bei annähernd gleicher Gitterkonstante, also z. B. *ThO_2* gegen *CaF_2*) bemerkbar, die zweifellos ihre Ursache in dem Ersatz des einwertigen *F* durch das zweiwertige *O* und die dadurch bedingte Verstärkung des Kraftfeldes (verbunden mit der Zusammendrängung auf relativ engem Raum) hat.

Hingewiesen sei noch auf die ziemliche Verwaschenheit der Spektren der Sulfate, die ihrem komplizierten Bau entspringen dürfte, sowie auf die recht weit nach kurzen Wellen verschobene Lage der Nullinie, was seine Ursache – als Gegenstück zu der langwelligen Lage in den eben erwähnten Fluoritgittern der vierwertigen Elemente – in dem relativ lockeren Bau dieser Kristalle haben dürfte. Bezüglich einer eingehenderen Diskussion dieser Verhältnisse sei auf die ausführliche demnächst erscheinende Abhandlung in den Annalen der Physik verwiesen.

Zusammenhang zwischen den Elektronenübergängen innerhalb eines Spektrums. – Zu einer quantitativen Deutung dieser Verhältnisse wäre es nun erwünscht, Genaueres über die Nullinie, also über die Art des Elektronenüberganges aussagen zu können. Dies war auch noch aus einem anderen Grund eine der ersten und dringendsten Fragen, die nach der Erkenntnis vom Aufbau dieser Spektren auftauchten. Erst eine vollständige Deutung der Elektronenübergänge gestattet es nämlich, den ganzen Komplex dieser Spektren zu entwirren. Nicht immer liegen die Verhältnisse so einfach, daß man es, wie beim Samarium, mit einer einzigen Nullinie über einen weiten Spektralbereich zu tun hat. Auch beim Samarium hat ein weiteres Vordringen ins Ultrarot, das durch die neuen Platten möglich ist [1]), drei neue Elektronenübergänge neben dem im Sichtbaren liegenden (bei *CaOSm* 10845, 11477 und 12177 cm^{-1}) erkennen lassen (siehe Fig. 4 auf Taf. VIII).

Die Aufgabe der direkten Zuordnung eines Elektronenüberganges zu einer Differenz anderweitig bekannter Terme ist aber bei den seltenen Erden zunächst nicht lösbar, da die Terme der seltenen Erdionen noch nicht bekannt sind. Es mußte versucht werden, mit einfacher gebauten Atomen ihrer Lösung nahezukommen. Als einziges geeignetes Atom kommt das Chrom in Betracht, und Herr Deutschbein [2]) hat diese Frage in Angriff genommen. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist die wohl einwandfrei feststehende Deutung des Elektronenübergangs als eines Überganges innerhalb derselben Elektronenkonfiguration, aber unter Veränderung des Spins, auf dessen Möglichkeit zuerst M. N. Saha [3]) aufmerksam gemacht hat. Die Art dieses – im Gaszustand den Auswahlregeln widersprechenden – Überganges läßt aber sehr gut die besondere Stellung des Chroms bezüglich seiner Phosphoreszenzfähigkeit verstehen.

Dadurch, daß keine Änderung der Bahnkonfiguration, vor allem auch nicht einer Hauptquantenzahl vorkommt, ist der Vorgang der Anregung und Ausstrahlung kaum mit einer Volumänderung des Atoms verknüpft, es tritt also keine Reaktion mit der Umgebung durch den Leuchtprozeß ein. Andererseits muß aber die Umgebung an das Ion gut angepaßt sein, da es sich um einen Vorgang der äußersten Elektronen handelt, die Einlagerung muß fast ungestört, isomorph erfolgen, wie sie am idealsten im Rubin erreicht ist. Wird die Störung stärker, z. B. in *Mg_2TiO_4*, so wird nicht nur das Spektrum verwaschener, sondern der reine Elektronensprung verschwindet u. U. ganz. Was aber für die augenblicklichen Betrachtungen noch wesentlicher ist, es sinkt auch die Intensität des Leuchtens ganz außerordentlich ab, ganz im Sinne obiger Ausführungen.

Bei den seltenen Erden ist es anders. Die Konstitution eines SE-Atoms ist von der Form

1) Siehe z. B. die Abbildung auf Tafel IX, Bild 1, Ann. d. Phys. **84**, 1927.

2) Ein zweites bei den Fluoriden unter besonderen Erregungsbedingungen auftretendes Spektrum hat gewisse Ähnlichkeit mit den Spektren des *NaCl*-Typs.

1) Ich möchte auch an dieser Stelle der I. G. Farbenindustrie, Wolfen, für die Überlassung rot- und ultrarotempfindlicher Platten meinen besten Dank aussprechen.

2) O. Deutschbein, Diss. Marburg, Ann. d. Phys. **14**, 712, 1932; Zeitschr. f. Phys. **77**, 489, 1932. Siehe ferner den hier vorangehenden Vortrag.

3) Nature **125**, 163, 1930.

$(Pd)\ 4f^z \cdot 5s^2\,5p^6\,5d^1 \cdot 6s^2$, wobei $(Pd) \cdot 5s^2\,5p^6$ die Konstitution des Edelgases Xenon ist. Die Konstitution, die der Grundform der Ionen zugrunde liegt, ist wohl zweifellos, wie die Übereinstimmung der von Hund angegebenen magnetischen mit den zu erwartenden spektralen Eigenschaften dartut, von der Form $(Pd) \cdot 4f^z \cdot 5s^2\,5p^6$.

Wenn wir nun die durch die Untersuchung am Chrom gewonnenen Hinweise als Leitfaden benutzen, so werden wir solche Übergänge in den Phosphoreszenzspektren als sehr wahrscheinlich betrachten dürfen, bei denen die Konfiguration $(X) \cdot 4f^z$ unverändert bleibt, in denen aber Übergänge der Spinvektoren und damit der Multiplizität, oder aber auch vielleicht nur Verlagerungen der Bahnen gegeneinander, also Änderungen des Bahnimpulses L bei gleichbleibender Multiplizität vorkommen.

Bevor dies näher ausgeführt wird, sei noch kurz zu einer von Laporte[1]) gegebenen Deutung der scharfen Absorptionsspektren der seltenen Erden Stellung genommen. Da bei den seltenen Erden die $4f$- und die $5d$-Stufen in Konkurrenz treten, ist eine Überschneidung der entsprechenden Moseley-Geraden in dieser Gegend zu erwarten[2]). Dies hat zur Folge, daß im Ultrarot oder Sichtbaren liegende Übergänge $4f \leftrightarrow 5d$, die schon im Gaszustand erlaubt sind, vorkommen können. Für die Emission in den Einlagerungsspektren der seltenen Erden scheint mir jedoch diese Deutung nur in besonderen Fällen zuzutreffen. Es wäre nämlich danach zu erwarten, daß die Spektren infolge der Beteiligung von Niveaus an der Atomoberfläche einigermaßen diffus und verwaschen oder aber von isomorpher Einlagerung abhängig wären, wie bei Chrom. Dies ist aber nur in einigen Fällen der Fall. So ist z. B. gerade in der von Laporte hervorgehobenen Gegend von $Z = 60$ das Neodym mit seinem außerordentlich verwaschenen Phosphoreszenzspektrum sehr auffallend[3]). Es

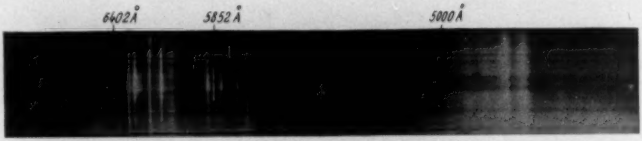


Abb. 3. Spektrum von *MgO. Sm* mit scharfer und diffuser Emission. Erregung mit Kathodenstrahlen bei −180° C.

tritt aber andererseits im *Nd* auch ein ziemlich scharfes Phosphoreszenzspektrum auf[4]). Andererseits habe ich neben den sehr scharfen Spektren des Samariums auch ein sehr verwaschenes Spektrum beobachten können, und zwar im *MgO*[5]) und bei sehr tiefen Temperaturen, also bei geringer Störung durch die Umgebung (Fig. 3). Ich glaube, daß auf diese diffusen Spektren die Deutung von Laporte anzuwenden ist. Für die scharfen Emissionsspektren (und wie sich unten zeigt, zumindest auch für einige Absorptionslinien) dürften aber Verhältnisse maßgebend sein, die einen Übergang innerhalb derselben Elektronenkonfiguration darstellen, wie es auch beim Chrom offenbar der Fall ist. Man wird erwarten dürfen, daß in diesem Fall die von Rubinowicz[6]) gegebenen Auswahlregeln für Quadrupolstrahlung anwendbar sind, also Übergänge mit $\Delta L = 0,\ \pm 1,\ \pm 2$, und $\Delta J = 0,\ \pm 1,\ \pm 2,\ [0 \nrightarrow 0]$ vorkommen können. Ferner ist, da es sich um $4f$-Übergänge und dreifach geladene Ionen handelt, im wesentlichen die Gültigkeit der Russell-Saunders-Kopplung[7]), also auch der Landéschen Intervallregel vorauszusetzen.

Man hat also in den Spektren nach dieser Überlegung Multipletts zu erwarten, die durch Kombination der Terme von $(X) \cdot 4f^z$ ohne Änderung dieser Konfiguration entstehen. Als stärkste Übergänge wird man die nach dem Grundterm zu erwarten haben, da die Termabstände als relativ hoch anzunehmen sind. Die Multiplettaufspaltung des Grundterms, der aus den Arbeiten von Hund bekannt ist, läßt sich nach einer von Laporte angegebenen Formel, die für äquivalente Elektronen gilt, was hier erfüllt ist, berechnen[8]). Anwendung der Landéschen Intervallregel liefert dann die einzelnen J-Stufen. Wesentlich schwieriger ist es, sich über die Aufspaltung der anderen Terme Aufschluß zu verschaffen. Hierfür steht aber eine von Goudsmit[9]) angegebene Methode zur Verfügung.

1) Phys. Rev. **35**, 30, 1930.
2) Vgl. z. B. die Abb. 29 in dem Artikel von Laporte, im Hdb. d. Astroph. 3_2, 1930.
3) R. Tomaschek, Ann. d. Phys. **75**, 140, 1924.
4) Sven Fagerberg, a. a. O.
5) Auch im Al_2O_3 scheinen Andeutungen eines verwaschenen Spektrums vorhanden zu sein, und zwar schon bei Zimmertemperatur. Man beachte die Parallele zum Chrom.
6) Zeitschr. f. Phys. **65**, 662, 1930.
7) Siehe auch A. Frank, Phys. Rev. 39, 125 1932.
8) Hdb. d. Astrophys. 3_2, 644, 1930.
9) Phys. Rev. **31**, 946, 1928.

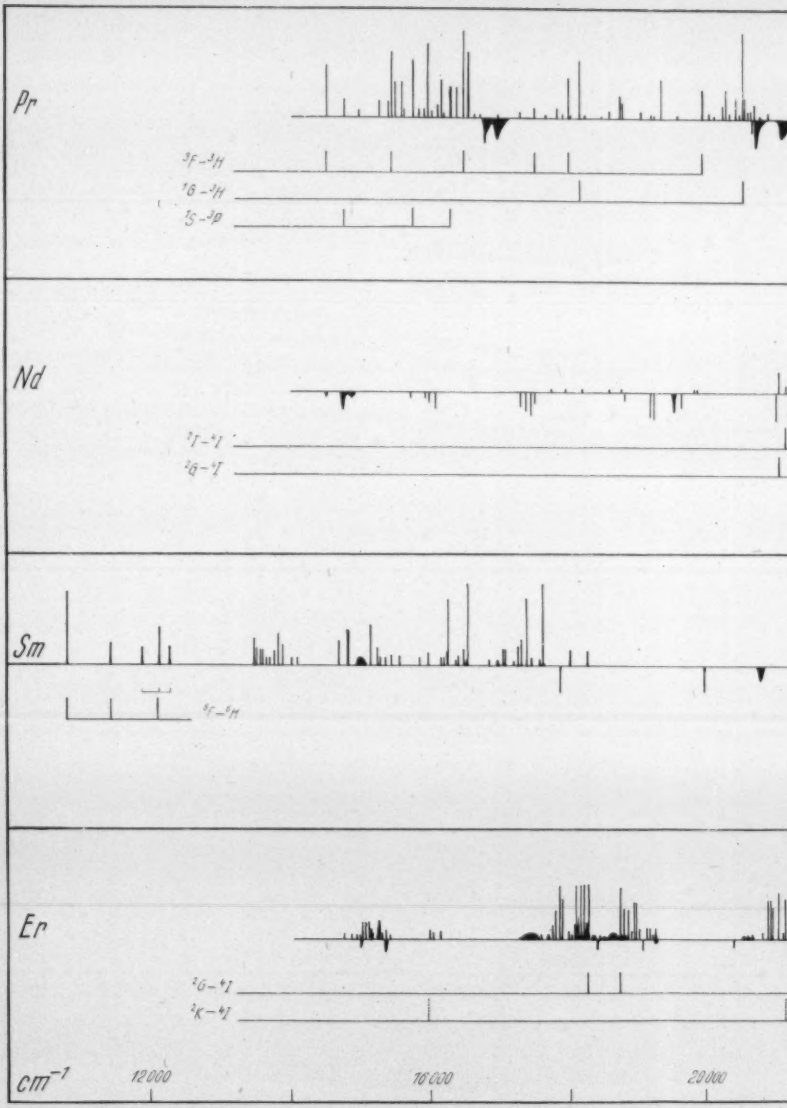
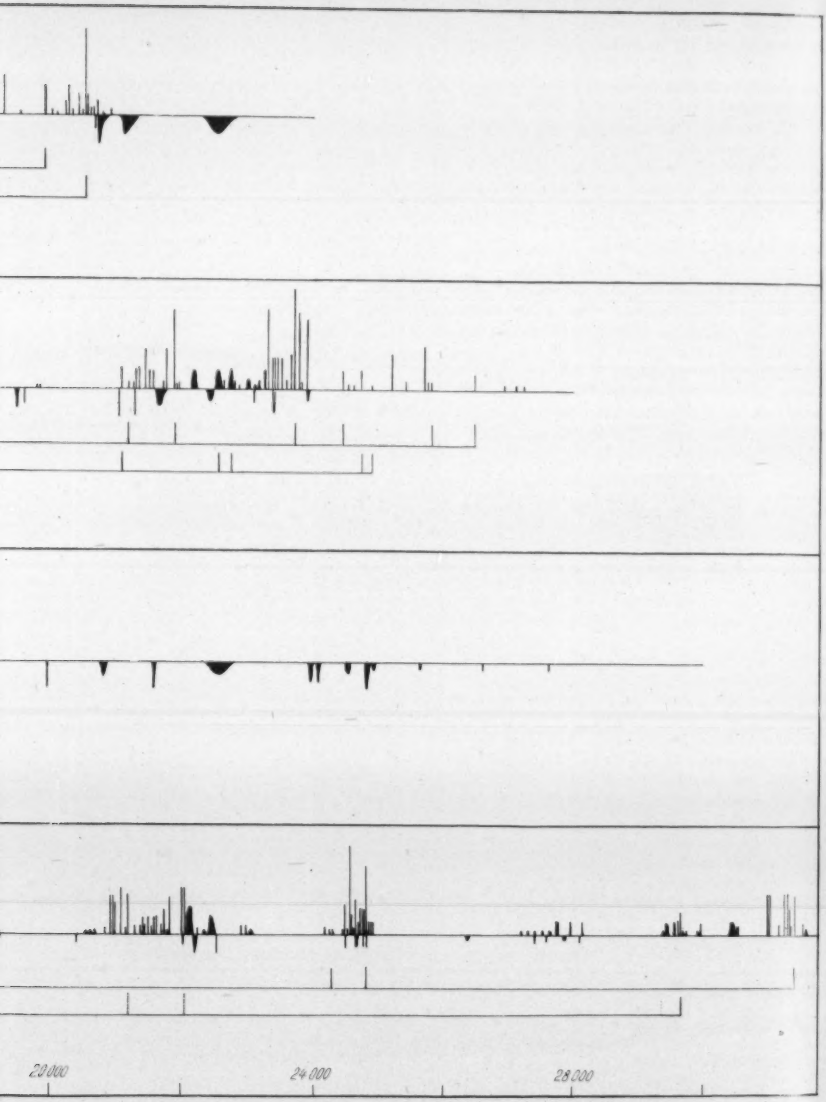


Fig. 4. Multipletts in den Phosphoreszenzspektren seltener Erden in *CaO*. Nach ob



in *CaO*. Nach oben: Phosphoreszenzspektren; nach unten: Absorption der Salze in Lösungen.

Verlag von S. Hirzel in Leipzig.

die durch Abzählung der magnetischen Stufen und der I'-Summenregel arbeitet, wobei unter Annahme von Russell-Saunders-Kopplung auch für $4f$-Elektronen ein lösbares Gleichungssystem erhalten wird[1]). Die Rechnungen sind sehr mühsam und daher zunächst nur für zwei und drei Elektronen (*Nd* bzw. *Er* mit elf Elektronen, also drei Lücken) fertiggestellt worden. Für *Sm* (fünf Elektronen) besteht außerdem die Möglichkeit, mit Hilfe der Laporteschen Formel die Terme höchster Multiplizität zu erhalten. Hierbei ist als Abschirmungszahl zunächst $\sigma_2 = 33$ gewählt worden, was für *Sm* nach der Untersuchung von Frank[2]) am besten paßt. Genauere Werte für σ_2 werden am Schluß vorliegender Arbeit gegeben.

Auf diese Weise gelingt es, in dem angegebenen Umfang (zwei, drei und elf $4f$-Elektronen) für die möglichen Terme dieser äquivalenten Elektronenkonfiguration, die von Gibbs, Wilber und White[3]) angegeben worden sind, die einzelnen J-Stufenintervalle zu berechnen. Indem man sich durch die oben angegebenen Auswahlregeln beschränkt und Übergänge, bei denen sich die Multiplizität um mehr als 1 ändert, zunächst ausschließt, erhält man so eine ziemlich kleine Auswahl von Möglichkeiten von nur einigen wenigen Multipletts für jedes Element. Ein graphischer Vergleich erlaubt dann sofort zu entscheiden, ob eine derartige Kombination vorliegt oder nicht. Der Erfolg ist überraschend, wie Fig. 4 zeigt. Man sieht, daß tatsächlich die Struktur dieser Spektren durch die Multipletts wiedergegeben wird.

Es sei dies kurz im einzelnen ausgeführt. Bei Praseodym ist die Zuordnung am genauesten möglich, denn hier sind sowohl alle Terme berechenbar, als auch das Spektrum von Herrn Evert gut auf Schwingungslinien untersucht.

Man sieht, daß die Übergänge ^3F—^3H und ^1G—^3H die hauptsächlichsten Linien umfassen. Sie entsprechen auch, unter Berücksichtigung der Schwingungslinien, der Teilung in das α- und β-Spektrum. Die J-Übergänge sind dabei von links nach rechts gezählt.

für ^3F—^3H ($\Delta L = +2$): 4–6, 3–5, 2–4, 4–5, 3–4, 4–4,

für $^1G_4$—^3H ($\Delta L = +1$): 4–5, 4–4.

Sehr befriedigend ist auch, daß die auf die tiefste J-Stufe von ^3H führenden Übergänge als starke Absorptionslinien auftreten, wie es zu erwarten ist.

Der Übergang ^1S—^3P ist nur schwach vertreten. In manchen Aufnahmen tritt er überhaupt nicht auf.

Für das Neodym ist die Zuordnung nicht so eindeutig möglich, wie für das Praseodym, da eine Schwingungsanalyse dieser Spektren noch nicht vorliegt, doch dürfte die vorliegende Zuordnung im wesentlichen richtig sein. Man erkennt ^2I—^4I als Hauptübergang und ^2G—^4I als relativ schwachen Übergang.

Für das sehr gut analysierte Samarium liegen bis jetzt nur die Terme höchster Multiplizität vor. Die Kombination ^6F—^6H liegt zweifellos den im Ultrarot liegenden Linien zugrunde, und zwar sind es die höchsten parallelen Übergänge. Die drei Linien 11933, 12177 und 12306 cm^{-1} bilden offenbar eine zusammengehörige Gruppe von Schwingungs- oder Starkeffektlinien. Die Hauptlinie 17600 und die Linie 15008 cm^{-1} im Rot, die beide Elektronenübergänge sind, scheinen der Kombination ^4H—^6H zu entsprechen, was auch in guter Übereinstimmung damit ist, daß die Linie 17600 cm^{-1} auch in Absorption (in Fig. 4 um ~ 250 cm^{-1} nach Violett verschoben, da dem Lösungsspektrum entnommen) vorkommt, jedoch im Vergleich mit dem Praseodym um Größenordnungen schwächer ist. Es rührt dies daher, daß die Kombination nicht zum Grundniveau, sondern zum nächsthöheren führt, das relativ schwach vertreten ist. Da im Sichtbaren keine Kombinationen zum Grundniveau führen, so ist dadurch die außerordentliche Schwäche der Absorption des Samariums und auch einiger anderer seltener Erden (z. B. *Dy*, das dem *Sm* entspricht) verständlich.

Andererseits hat z. B. die große Entfernung der einzelnen Liniengruppen des Gadoliniums voneinander seinen Grund im Fehlen des Aufspaltens der Terme, so daß die einzelnen Termdifferenzen unmittelbar zur Anschauung kommen und andererseits ist damit auch die starke Absorption dieser Salze und ihr fast vollkommenes Zusammenfallen mit der Emission (abgesehen von der durch die Einbettung bedingten Verschiebung) bedingt, da hier alle Übergänge zum Grundniveau führen bzw. von dort ihren Ausgangspunkt nehmen.

Ein schönes Beispiel gibt ferner das *Er* (Fig. 4). Da es elf $4f$-Elektronen hat, ist seine Multiplizität der des *Nd* entsprechend. Sein Aufspaltungsfaktor ist [bis auf das Glied $(Z - \sigma_2)^4$] der gleiche wie der des Neodyms, aber die Terme liegen verkehrt. Dies in Verbindung mit der hohen Ordnungszahl ($Z = 68$ gegen *Nd*: $Z = 60$) hat eine sehr große Ausdehnung der Multiplettaufspaltung zur Folge. Die Zuordnung zu bestimmten Linien ist wegen der noch nicht vor-

1) Näheres siehe in einer in der Zeitschr. f. Phys. erscheinenden Arbeit.

2) a. a. O.

3) Phys. Rev. **29**, 790, 1927.

1) Diese sind in Fig. 4 Spektren der wässerigen Lösungen entnommen. Sie sind gegen das Emissionsspektrum um etwa 100 cm^{-1} nach Violett verschoben.

liegenden Schwingungsanalyse nicht eindeutig möglich, auch scheinen hier schon merkliche Abweichungen von der Russell-Saunders-Kopplung einzutreten, was wegen der großen Abstände der J-Stufen (bis 8000 cm^{-1}) nicht verwunderlich ist. Immerhin ist die Zuordnung zu den einzelnen Gruppen ziemlich sicher und die Struktur des Spektrums paßt sich den Übergängen $^2G - {}^4I$ und $^2K - {}^4I$ sehr gut an.

Der Vergleich dieses Spektrums mit dem des Neodym ist ein sehr schönes Beispiel für die Umkehrung der Terme, sowie für die Landésche Intervallregel und das Wirken des Faktors $(Z - \sigma_2)^4$ in der Sommerfeldschen Formel für die Spindubletts.

Bezüglich der Intensitäten ist allgemein zu bemerken, daß auch hier die qualitative Regel zu gelten scheint, daß parallele Übergänge stärker sind als indifferente und diese stärker als antiparallele. Insbesondere scheint für $\Delta L = \pm 2$ auch $\Delta J = \pm 2$ bevorzugt zu sein.

Die Abschirmungszahlen σ_2 ergeben sich für *Pr*, *Nd*, *Sm* und *Er* zu $33{,}0 \pm 0{,}2$, ohne daß ein merklicher Gang in diesen Zahlen feststellbar wäre. Eine genauere Bestimmung dieser Zahlen ist erst nach eingehenderer Analyse der auftretenden Starkeffekte möglich.

Marburg, 19. September 1932.

W. Hanle u. K. Larché (Jena), Elektronen-, Ionen- und Atomstoßleuchten.

Die Lichtemission der Gasentladungen ist in erster Linie durch Stoßprozesse verursacht, durch Anregung der Atome mittels Elektronenstoß, Ionen- und Atomstoß und Stöße zweiter Art. Für die Kenntnis des Elementarprozesses ist die Intensität der beim Stoß emittierten Linien, ihre Intensitätsverteilung im Spektrum und die absolute Ausbeute, dann ihre Polarisation und endlich die räumliche Intensitätsverteilung wichtig. Was die Intensität, ihre spektrale Verteilung und die absolute Ausbeute betrifft, so besitzen wir darüber schon so ausgedehnte Kenntnisse, daß es genügt, die Sachlage an einem Beispiel zu illustrieren. Wir wählen dazu Argon, an dem Herr Fischer neuerdings Messungen gemacht hat. In Band 33, S. 245 dieser Zeitschrift sind einige Spektrogramme reproduziert, deren Auswertung in den Fig. 1 bis 5 dargestellt ist. Aufgetragen ist als Abszisse die Voltgeschwindigkeit der Elektronen, welche mit Argonatomen zusammenstoßen und diese zum Leuchten anregen, als Ordinate die Intensität der dabei emittierten Linien, und zwar gleich die absolute Ausbeute bezogen auf gaskinetischen Querschnitt. Man erkennt die schon früher für die optischen Anregungsfunktionen des *He*, *Hg*, *Cd*, *Zn* und *Ne* gefundenen Gesetzmäßigkeiten[1].

Auch die Intensitätsverteilung ist aus Fig. 1 bis 5 zu entnehmen. Die Funkenlinien haben bei

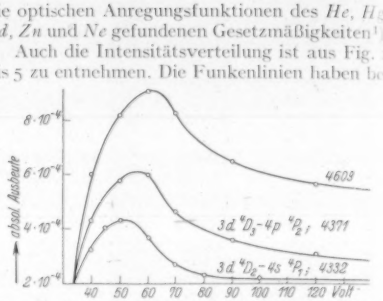


Fig. 1. Argonfunkenlinien. Die Intensität von 4371 ist der Deutlichkeit wegen versechsfacht, die von 4332 versiebenfacht.

höheren Spannungen eine erstaunlich große Intensität. Die absolute Ausbeute beträgt z. B. für die Bogenlinie 4272 ÅE. im Intensitätsmaximum

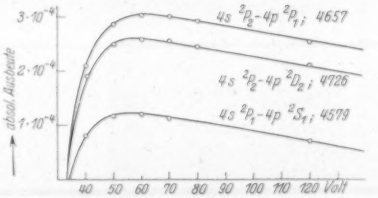


Fig. 2. Argonfunkenlinien.

bei 23 Volt $1{,}4 \cdot 10^{-4}$ pro gaskinetischen Stoß, für die Funkenlinie 4371 ÅE. im Intensitätsmaximum bei 60 Volt $1 \cdot 10^{-4}$ pro gaskinetischen Stoß.

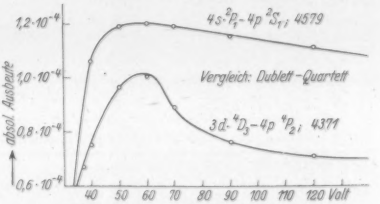


Fig. 3. Argonfunkenlinien.

Wir kommen nun zum Problem der Polarisation des Elektronenstoßleuchtens. Skinner[2], Quarder[3] und andere haben gezeigt, daß die Linien teilweise polarisiert sind, und zwar zum Teil parallel, zum Teil senkrecht zum Elektronenstrahl und daß der Polarisationsgrad von der

1) W. Hanle u. K. Larché, Erg. d. exakt. Nat. **10**, 285, 1931.
2) H. W. B. Skinner, Proc. Roy. Soc. Lond. (A) **112**, 642, 1926.
3) B. Quarder, Zeitschr. f. Phys. **41**, 674, 1927.

Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Bei der Anregungsspannung scheint er Null zu sein, mit wachsender Geschwindigkeit wird er größer und überschreitet ein Maximum, sinkt auf Null und kehrt sich dann um. Skinner[1]) und später Oppenheimer[2]) haben versucht, den Polarisationsgrad durch die Übertragung eines Drehimpulses beim Stoß zu deuten. Dabei geht die zunächst unbekannte Richtung der Elektronen nach dem Stoß ein. Hughes und Mc Millen[3]) sowie Tate und Palmer[4]) haben nun neuerdings die Winkelverteilung der Elektronen nach unelastischen Stößen mit Atomen untersucht. Die Winkelverteilung hängt von der Primärgeschwindigkeit außerordentlich stark ab. Im allgemeinen findet bei kleinen Primärgeschwindigkeiten mehr Rückwärtsstreuung, bei mittleren und höheren Geschwindigkeiten Seitenstreuung statt. Damit lassen sich die Erscheinungen der Polarisation beim Elektronenstoßleuchten wenigstens zunächst qualitativ wiedergeben.

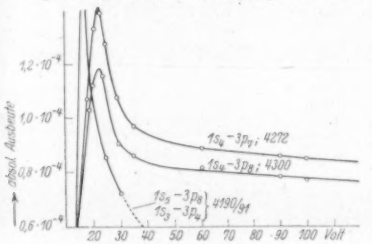


Fig. 4. Argonbogenlinien. Die Intensität von 4300 ist der Deutlichkeit wegen verdoppelt.

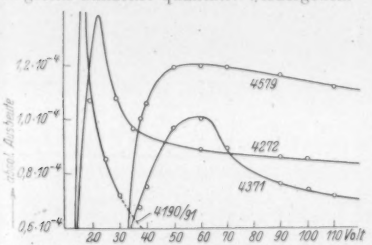


Fig. 5. Vergleich: Argonbogen-: Argonfunkenlinien.

Die Richtungsverteilung der Intensität ist nun, was zunächst den Unterschied der Intensitäten in Richtung parallel und senkrecht zur Elektronenstrahlrichtung betrifft, durch den Polarisationszustand der Linien eindeutig gegeben. Anders steht es mit der Frage, ob die Intensitäten in Richtung des Elektronenstrahles und entgegengesetzt dazu gleich sind. Bei Kanalstrahlen ist ein Unterschied für Vorwärts- und Rückwärtsstrahlung gefunden worden, und zwar an Linien, die auch polarisiert sind. Beim Elektronenstoßleuchten wurde nun mit folgender Anordnung nach einer entsprechenden Erscheinung gesucht: Die von der Glühkathode K (Fig. 6) emittierten Elektronen werden zunächst durch eine an die Anode A_1 angelegte Spannung von zirka 60 Volt beschleunigt und dann durch eine an der Anode A_2 anliegende Gegenspannung auf die gewünschte Geschwindigkeit wieder abgebremst. Sie durchlaufen eine enge Blende B_1 und gelangen durch die Blende B_2 in den Auffänger A_3. Das im Stoßraum S emittierte Licht gelangt nun einerseits direkt zur Beobachtung,

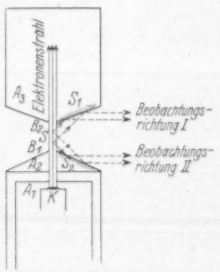


Fig. 6.

andererseits über die beiden Spiegel S_1 und S_2 in der in Fig. 6 zu entnehmenden Weise. Man kann also auf diese Weise das Licht miteinander vergleichen, welches in 45°-Richtung zum Elektronenstrahl, senkrecht zu ihm, und in 135°-Richtung emittiert wird. Untersucht wurden *Hg*, *He*, *Ne* und *Ar*. Das Ergebnis ist, daß die Intensitäten in 45°- und 135°-Richtung und damit die Intensitäten parallel und antiparallel zum Elektronenstrahl nicht sehr verschieden sind. Auch bei einer Variation der Elektronengeschwindigkeit von der Anregungsspannung bis zu 100 Volt, also in einem Geschwindigkeitsbereich, in dem beispielsweise zahlreiche Quecksilberlinien ausgesprochene Polarisation zeigen, wurde kein grober Intensitätsunterschied gefunden.

Man kann also über das Elektronenstoßleuchten schon recht viel aussagen. Anders ist es mit dem durch Stoß von Atomen und Ionen erregten Leuchten. Hier liegen die Verhältnisse insofern experimentell und theoretisch schwieriger, als wir nur relativ kleine Ionenströme herstellen können und der Ionen- und Atomstoß viel

1) a. a. O.
2) J. R. Oppenheimer, Zeitschr. f. Phys. **43**, 27, 1927.
3) A. L. Hughes u. J. H. McMillen, Phys. Rev. **39**, 585, **40**, 469, **41**, 39, 1932.
4) J. T. Tate u. R. R. Palmer, Phys. Rev. **40**, 731, 1042, 1932.

größere Mannigfaltigkeiten zuläßt als der Elektronenstoß; wir werden dies gleich an einem Beispiel sehen. Zunächst zeigt Fig. 7 eine für die Untersuchung der Atom- und Ionenstoßanregung im eigenen Gas günstige Anordnung: ein Elektronenstrahl von etwa 100 Volt Geschwindigkeit ionisiert das Gas, die Ionen werden zunächst

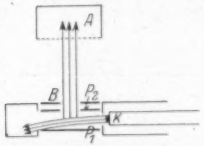


Fig. 7.

durch ein schwaches Feld zwischen den Platten P_1 und P_2 aus dem Ionenstrahl herausgezogen, gehen teilweise durch die Blende B hindurch, werden dann weiter beschleunigt und gelangen auf den Auffänger A. Damit läßt sich zunächst qualitativ feststellen, daß die Anregungsfunktion der Linien des *Hg*, *Ne* und *He*, die hier untersucht wurden, im Spannungsbereich bis 1200 Volt ansteigt.

Für genauere Untersuchungen eignet sich mehr folgende Anordnung (Fig. 8): Die Ionen durchlaufen ein Blendensystem B_1, B_2, B_3. Zwischen den Platten P_2 und P_3 werden sie auf eine definierte Geschwindigkeit zwischen 0 und 1200 Volt gebracht. Sie durchlaufen damit den feldfreien Raum R und werden im Auffänger A gemessen. Das im Stoßraum R erregte Leuchten wird beobachtet oder photographiert. Durch An-

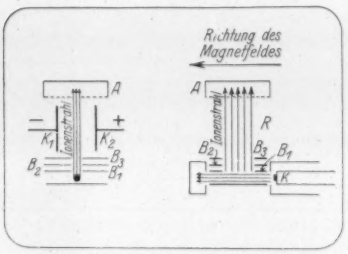


Fig. 8.

legen eines Feldes an die Kondensatorplatten K_1 und K_2 kann über die Natur der leuchtenden Strahlen entschieden werden. Bei niederem Druck läßt sich der gesamte Strahl nach der negativen Platte ablenken; die Anregung erfolgt dann durch die praktisch allein vorhandenen Ionen. Bei höherem Druck, über 0,01 mm, bleibt ein Teil des Leuchtens unabgelenkt, d. h. es sind dann durch Umladung neutralisierte Ionen vorhanden, welche sich an der Lichterregung beteiligen. Die ganze Anordnung befindet sich in einem Magnetfeld, dessen Richtung in Fig. 8 angegeben ist. Dieses Feld hält erstens die Primärelektronen zusammen und biegt zweitens die bei der Ionisation entstehenden Sekundärelektronen, welche teilweise durch das Blendensystem hindurchgehen und bei niederen Ionenspannungen in den Beobachtungsraum gelangen, auf Kreisbögen ab, so daß man durch das von ihnen erregte Leuchten nicht gestört wird. Andererseits wird dieses Magnetfeld zusammen mit dem elektrischen Feld uns die Möglichkeit geben, Ionen verschiedener Ladung und Masse auszusondern.

In *He* z. B. beobachtet man bei 100 Volt Elektronengeschwindigkeit einen intensiv grünleuchtenden Elektronenstrahl (Linie 5016, Singulettlinie) und von etwa 100 Volt Ionengeschwindigkeit ab einen zwar viel schwächeren, aber charakteristisch in der Farbe verschiedenen, nämlich gelbroten Ionenstrahl [Triplettlinien 5876 (2^3P—3^3D) und 7065 (2^3P—3^3S)].

Mit dieser Anordnung läßt sich zeigen, daß die Anregungsfunktion der roten *Ne*-Linien im Bereich zwischen 100 und 1200 Volt bei Anregung durch Neonionen stetig ansteigt, und zwar zunächst langsam, von 150 Volt ab schneller und von 600 Volt ab wieder langsamer. Wo die Anregungsspannung liegt, konnte nicht bestimmt werden, da das Leuchten dann zu schwach war; jedenfalls aber liegt sie vor 100 Volt, vermutlich schon bei 20 bis 50 Volt. In Quecksilber konnte schon bei sehr kleinen Spannungen (etwa 15 Volt) die Anregung durch Quecksilberionen beobachtet werden. Die Triplettlinie 4358 ÅE. wird durch 350-Volt-Ionen mit einer absoluten Ausbeute von 14 Proz. der gaskinetischen Stöße angeregt. Die Ausbeute steigt noch mit wachsender Geschwindigkeit der stoßenden Ionen.

Das Beispiel des *Hg* zeigt uns auch, daß wir beim Ionenstoßleuchten mit sehr verschiedenen Faktoren zu rechnen haben. Abgesehen davon, daß bei hohem Druck der Strahl auch Atome enthält, die ebenfalls anregen, haben wir noch mit Stößen zweiter Art zu rechnen. Es war stets auffallend, daß die Funkenlinien im Ionenstrahl so stark herauskommen. Beispielsweise erscheint die Hg^{++}-Linie 4797 ÅE. mit einer Anregungsspannung von ungefähr 50 Volt bei allen Ionengeschwindigkeiten außerordentlich stark. Tatsächlich erfolgt ihre Anregung auch nicht durch Übertragung kinetischer Energie beim Ionenstoß. Beschleunigt man nämlich die primären Elektronen nur mit 40 Volt, so daß keine Hg^{+++}-Ionen gebildet werden, so fehlt die Hg^{++}-Linie 4797 im Ionenstoßleuchten vollständig. Ihr Erscheinen ist also an die Existenz von Hg^{+++}-Ionen gebunden. Wir haben den Vorgang im Ionenstrahl als Umladeprozeß bei einem

Stoß mit einem neutralen *Hg*-Atom aufzufassen, nach dem Schema

$$Hg^{+++} + Hg = Hg^{++}_{\text{angeregt}} + Hg^{+}.$$

Solche Stöße zweiter Art sind bei kleinen Geschwindigkeiten der Stoßpartner sehr häufig. Tatsächlich kommt die Linie 4797 bei verhältnismäßig kleinen Ionengeschwindigkeiten stark heraus und nimmt bei höheren Geschwindigkeiten erheblich an Intensität ab. Entnimmt man das Verhältnis der Anzahl der Hg^{+++}-Ionen zur Gesamtzahl der von 100-Volt-Elektronen gebildeten Ionen aus der Literatur, so ergibt sich die Ausbeute für die Anregung von 4797 durch 1000-Volt-*Hg*-Ionen zu 40 Proz. der gaskinetischen Stöße. Die Resonanz ist dabei noch nicht einmal besonders gut. Es stehen 60 Volt zur Verfügung, gebraucht werden zur Anregung 55 Volt.

Die Ausbeuten sind also gerade bei dieser Art von Anregung durch Stöße zweiter Art im Ionenstrahl außerordentlich groß. Dies kompliziert die Erscheinungen im Ionenstoßleuchten. Die Trennung der einzelnen Leuchtprozesse ist die uns bleibende Aufgabe.

W. Weizel (Karlsruhe), Der Hittorfsche Dunkelraum und die erste Kathodenschicht einer Glimmentladung.

Der Hittorfsche Dunkelraum und die erste Kathodenschicht der Glimmentladung bietet bisher der Theorie der Glimmentladung noch gewisse Schwierigkeiten. Insbesondere ist schwer zu verstehen, weshalb im Dunkelraum die Lichtemission herabgesetzt ist. Ich möchte hierfür die Vorstellung in Vorschlag bringen, daß der Hittorfsche Dunkelraum eine Zone geringer Gasdichte ist. Ein ähnlicher Gedanke ist schon einmal von Dauvillier[1]) ausgesprochen, aber anscheinend nicht weiter verfolgt worden.

Der Grundgedanke ist nun folgender. Im negativen Glimmlicht hat man eine hohe Konzentration positiver Ionen, natürlich höher als der Raumladung entspricht, da auch die Elektronen sich dort nur ziemlich langsam bewegen. Durch das Feld des Kathodenfalls werden die Ionen stark beschleunigt, andrerseits aber durch Zusammenstöße mit neutralen Atomen oder Molekülen gebremst. Hierdurch wiederum erhalten auch die neutralen Teilchen eine gerichtete Geschwindigkeit auf die Kathode zu, die um so mehr ansteigt, je näher man der Kathode kommt. Das Füllgas des Geißler-Rohrs befindet sich also in den kathodenseitigen Teilen des negativen Glimmlichts und im Hittorfschen Dunkelraum in einer beschleunigten Bewegung auf die Kathode hin. Hierdurch tritt im Beschleunigungsgebiet eine gegen die Kathode zu stärkere Dichteverringerung des Füllgases auf. Dicht vor der Kathode werden die Neutralteilchen rasch abgebremst, die Ionen unmittelbar an der Kathode. Durch die Bremsung entsteht dann vor der Kathode eine Zone hoher Gasdichte. Der Rückstrom aus diesem Verdichtungsgebiet in die Zone der Verdünnung (Dunkelraum) wird durch das Bombardement durch Ionen und neutrale Teilchen behindert. Das Gas muß deshalb im wesentlichen entlang der Kathode abwandern. Der Rückstrom kann erst einsetzen, wenn das Gas den Bereich der Entladung verlassen hat, also vor den nicht von Entladung bedeckten Teilen der Kathode. Im Gebiet des Glimmlichts, wo die gerichtete Geschwindigkeit der Ionen und neutralen Teilchen fehlt oder klein ist, dringt das rückströmende Gas wieder in die Entladung ein. Dieser Rückstrom (Rückdiffusion) verhindert auf diese Weise, daß sich im Glimmlicht die ganze Gasmasse in Richtung der Kathode in Bewegung setzt und trägt so dazu bei, den Strömungsvorgang zu stabilisieren.

Jetzt ziehen wir auch die Elektronen in Betracht. Vor der Kathode finden die Elektronen zahlreiche Gasmoleküle oder Atome vor. Sobald ihre Geschwindigkeit zur Anregung ausreicht, muß also Leuchten auftreten. Dies gibt die Erklärung der ersten Kathodenschicht. Die Raumladung muß dort negativ sein, da die Elektronen dort noch langsam sind und sich wegen ihres geringeren Impulses bei gleicher Energie gegenüber den Ionen weniger leicht durch das Gas hindurcharbeiten. Die Ionen hingegen, die aus dem Dunkelraum kommen, sind an sich schnell bewegt und können die Kathodenschicht wegen des großen Impulses auch leichter durchschlagen. Die erste Kathodenschicht ist ein Gebiet mäßiger Elektronengeschwindigkeit und großer Gasdichte und somit der positiven Säule verwandt. Nach Verlassen der ersten Kathodenschicht treten die Elektronen in den Dunkelraum ein, also in die Zone der Verdünnung. Da die Relativgeschwindigkeit der Elektronen gegen die Atome durch die Bewegung der Atome nur unwesentlich vergrößert ist, macht sich die Konzentrationsverminderung der Neutralteilchen im Dunkelraum in einer Verminderung der Zahl der Zusammenstöße geltend. Dies wirkt sich einerseits darin aus, daß die Lichtemission vermindert ist, und erlaubt andrerseits den Elektronen, auf hohe Geschwindigkeiten aufzulaufen. Nach Durchlaufen des Dunkelraums gelangen die Elektronen in das Gebiet, wo wieder normale (oder wenig verminderte) Gasdichte herrscht. Hierdurch kommt es nun zu zahlreichen Zusammenstößen. Von einer freien Weglänge der

1) M. A. Dauvillier, C. R. **181**, 601, 1925.

Elektronen im Dunkelraum und negativen Glimmlicht zu sprechen, hat wenig Sinn. Die Weglänge der Elektronen wird ja dadurch beschränkt, daß hinter dem Dunkelraum wieder normale Gasdichte herrscht, was sich nach dem relativen Hochvakuum des Dunkelraums fast wie eine Wand auswirken muß. Hierdurch kann das ziemlich scharfe Einsetzen des Glimmsaums leicht verstanden werden. Im Glimmsaum (in geringerem Grade im ganzen Glimmlicht) hat man eine Zone normaler Gasdichte und hoher Elektronengeschwindigkeit. Dies läßt die spektralen Eigenschaften des Glimmlichts verstehen, insbesondere wenn man noch geeignete Annahmen über die Anregungsfunktionen hinzunimmt.

Der hier angegebene Grundgedanke ist nun zur Erklärung recht mannigfaltiger Beobachtungen brauchbar und scheint mir eine nützliche Ergänzung der verschiedenen Theorien der rein elektrischen Erscheinungen zu sein. Man versteht insbesondere das Wiedemannsche Experiment[1]), bei dem die positive Säule in den Hittorfschen Dunkelraum eingeführt werden kann.

Auch die künstliche Erzeugung von Dunkelräumen durch elektrische Felder[2]) ist erklärlich. Das Feld bewirkt eben eine Verdünnung und somit einen Dunkelraum. Irgendwelche besondere Annahmen über den atomaren Prozeß bei der Lichtemission sind hierbei gar nicht nötig. Vielleicht kann man auch die Schichtung der positiven Säule unter diesem neuen Gesichtspunkt behandeln. Aber nicht nur diese Fälle, bei denen man den Zusammenhang mit den hier diskutierten Strömungsvorgängen sofort übersieht, sondern auch andere Fragen (Raumladung, Stromdichte, Kathodenzerstäubung usw.) scheinen mit diesen Dingen eng zusammenzuhängen. Es besteht also die Hoffnung, durch Einführung dieses neuen Gesichtspunktes in der Theorie der Glimmentladung ein Stück weiterzukommen, und ich bin damit beschäftigt, derartige Anwendungen der skizzierten Vorstellungen auszuarbeiten.

Ich möchte aber keineswegs die Behauptung aufstellen, daß durch Berücksichtigung dieser Strömungserscheinungen in der Glimmentladung sich alle Schwierigkeiten beseitigen lassen. Die Strömungsprozesse sollen zunächst nur eine Arbeitshypothese sein. Es ist zwar ganz sicher, daß etwas derartiges in den kathodischen Entladungsteilen vor sich geht, daß aber der Einfluß dieser Vorgänge so groß ist, wie ich ihn hier angenommen habe, muß erst noch sichergestellt werden. Insbesondere wäre es erwünscht, wenn durch Experimente dieser Einfluß erwiesen werden könnte.

1) E. Wiedemann, Wied. Ann. **63**, 242, 1897.
2) R. Holm und Th. Krüger, Physik. Zeitschr. **20**, 1, 1919.

W. Finkelnburg (Karlsruhe), Lichtanregung und Emission im Wasserstoffunken bei erhöhtem Druck.

Fast alle Theorien der Gasentladung bauen auf auf der Voraussetzung, daß die Sekundäreffekte in der Entladung gegenüber der primären Ionisation und Anregung keine wesentliche Rolle spielen sollen. Rekombination einmal erzeugter Ionen, Doppelanregungen und ähnliche Effekte werden deshalb bei den Experimenten nach Möglichkeit ausgeschlossen, und wo sie sich nicht ausschließen lassen, zeigen sich Abweichungen von den sonst gültigen Gesetzen, z. B. den Ähnlichkeitsgesetzen, wie man das beim Stickstoff beobachtet, bei dem wegen der Existenz eines metastabilen Zustands Doppelanregungen und stufenweise Ionisation nicht zu vermeiden sind.

Da sich also in der Wirklichkeit Sekundäreffekte nicht ausschließen lassen, scheint es von Interesse, einmal Entladungsformen zu untersuchen, die sich von den bekannten und gut untersuchten gerade durch den überwiegenden Einfluß der Sekundäreffekte unterscheiden. Es soll deshalb hier über eine solche Entladungsform berichtet werden, bei der es gelang, aus der Deutung des von der Entladung emittierten Spektrums Schlüsse auf die Wirksamkeit der Sekundäreffekte zu ziehen und so zu einem Mechanismus der auf diesen Sekundäreffekten beruhenden Emission zu kommen.

Verfasser[1]) hat nämlich das Spektrum von Funkenentladungen in Wasserstoff von bis zu 30 Atm. Druck untersucht. Die Funkenstrecke von $^1/_2$–1 mm Schlagweite wurde dabei mittels eines 50000 Volt-Transformators unter Zwischenschaltung von 8000 cm Kapazität betrieben. Bei einer Funkenfolge von 100 pro Sek., deren jeder nach einer elektrischen Messung $6 \cdot 10^{-8}$ Sek. dauerte, zeigte das Hitzdraht-Amperemeter eine effektive Stromstärke von 18 Amp. an, das ergibt eine mittlere Stromstärke von 7000 Amp. während des Funkens. Selbst bei der ungünstigen Annahme, daß der Funkendurchmesser gleich der halben Funkenlänge war, ergibt sich eine Stromdichte von 3,6 Millionen Amp. pro cm^2.

Das beobachtete Spektrum bestand aus den ungeheuer verbreiterten Balmer-Linien des Wasserstoffatoms, wobei die Verbreiterung so weit ging, daß ein fast völlig kontinuierliches Spektrum entstand. Die Einzelheiten der Deutung dieses Spektrums, die natürlich auf Grund der Vorstellungen der Atom- und Molekültheorie sorgfältig diskutiert werden muß, sollen demnächst in einer Arbeit des Verfassers mit Herrn

1) W. Finkelnburg, Zeitschr. f. Phys. **70**, 375, 1931.

Weizel veröffentlicht werden. Hier sei deshalb nur der Gedankengang der Deutung dargelegt, um die Folgerungen verständlich zu machen.

Scharfe, unverbreiterte Atomlinien treten auf, wenn das emittierende Atom ungestört ist, d. h. in theoretisch unendlicher Entfernung von störenden Teilchen sich befindet. Als störende Teilchen kommen hauptsächlich H-Atome und H^+-Ionen in Frage, weniger — doch muß auch dieser Punkt berücksichtigt werden — H_2-Moleküle. Da wir nun ein sehr stark verbreitertes Spektrum ohne merkliche Maxima beobachten, muß durch die Verhältnisse im Funken jede ungestörte Emission verhindert werden. Dies bewirkt der hohe Druck. Die im Primärprozeß (als solcher kommt neben einfacher Anregung besonders Ionisation und Dissoziation in Frage) etwa geduldeten Teile des H_2-Moleküls bleiben im Gegensatz zum Normalfall bei geringerem Druck in geringem räumlichen Abstand voneinander, weil die große Zahl der das Teilchen dicht umgebenden H_2-Moleküle wie eine reflektierende Potentialwand wirkt und dadurch ein Fortdiffundieren der Teilchen im allgemeinen verhindert. Die Emission einmal angeregter H-Atome — und solche entstehen auch beim Zerfall von H_2 und H_2^+ — findet also stets im Störfeld eines benachbarten Atoms oder Ions statt.

Neben dem hohen Druck ist aber noch ein zweiter Punkt zu berücksichtigen, und das ist die enorme Stromdichte. Infolge dieser ist die Wahrscheinlichkeit von Elektronenstößen mit bereits angeregten Atomen oder Molekülen eine sehr große. Doppelanregungen und stufenweise Ionisation werden also im Gegensatz zu den üblichen Entladungen sehr häufig stattfinden, ja fast die Regel sein (die geringe Intensität des fast nicht festzustellenden H_2-Molekülspektrums spricht dafür), und die Molekültheorie zeigt, daß derartige Effekte mit großer Wahrscheinlichkeit zur Dissoziation der hochangeregten oder doppelt angeregten Moleküle führen, wobei wiederum angeregte H-Atome in der Nachbarschaft störender Atome frei werden und emittieren.

Die Doppelanregung wird noch erleichtert durch einen bei unserer Entladungsform sicher häufigen Effekt. Es läßt sich nämlich zeigen, daß vielfach eine Annäherung zweier normaler Teilchen aneinander schon eine Anregung des Quasimoleküls bedeutet, das die beiden eng benachbarten Teilchen darstellen. Durch einen weiteren Elektronenstoß schon ziemlich geringer Energie findet in diesem Gebilde dann Doppelanregung oder Ionisation und Dissoziation statt, kurz, wir erhalten stets wieder Prozesse, die zur Ausstrahlung von Wasserstoffatomen in der Nähe störender Teilchen führen.

Die genauere Untersuchung der Wirkungsweise dieser Störung erfolgt mittels der in der Molekültheorie jetzt viel verwendeten Potentialkurvendarstellung, die die Energie eines Moleküls oder allgemeiner zweier in Wechselwirkung stehender Teilchen in Abhängigkeit von ihrem Abstand darstellt. Betrachten wir als die beiden Teilchen ein angeregtes H-Atom und ein anderes H-Atom oder H^+-Ion, so ergibt sich, daß die bei der Ausstrahlung freiwerdende potentielle Energie des H-Atoms durch die Annäherung an das andere Teilchen je nach den Umständen vergrößert oder verkleinert wird, daß also statt der ungestörten Atomlinie eine solche kleinerer oder größerer Wellenlänge emittiert wird. Da die Abstände der emittierenden Atome von den störenden Teilchen im Augenblick der Ausstrahlung nun alle verschieden und nach den Gesetzen der Statistik verteilt sind, folgt als Ergebnis aller Emissionsprozesse die Ausstrahlung der beobachteten kontinuierlich verbreiterten Linien.

Daß wirklich, wie es der hier entwickelte Mechanismus fordert, nur das Zusammenwirken von hohem Druck und abnorm großer Stromdichte die beobachteten Störungen (kontinuierliches Spektrum) ergibt, ist durch Versuche belegt. Bei Stoßfunken mit noch wesentlich höherer Stromdichte in Wasserstoff von nur 1 mm Druck fanden Bay, Steiner und der Verfasser[1]) nur relativ geringe Verbreiterungen, während Thoma und Heer[2]) in einer Glimmentladung (geringe Stromdichte) bei Atmosphärendruck noch sehr scharfe Balmer-Linien finden.

Ohne irgendwelche Sonderannahmen über die Primärprozesse folgen also lediglich aus den durch Druck und Stromdichte bedingten Sekundärprozessen die bei unserer Entladung beobachteten Erscheinungen. Auch die auffallend große Lichtausbeute ist aus unserm Mechanismus leicht zu verstehen, weil wegen der durch den Druck bedingten Wechselwirkungen der Teilchen eine viel größere Zahl von Atom- oder Quasimolekülzuständen zur Anregung zur Verfügung stehen und außerdem bei Doppelanregungen die Lichtausbeute wegen des relativ kleineren Energieverbrauchs an sich schon steigt.

Die vorstehenden Überlegungen sind in gemeinsamen Diskussionen mit Herrn Professor Weizel entstanden, dem für sein großes Interesse auch an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

1) Z. Bay, W. Finkelnburg u. W. Steiner, Zeitschr. f. Phys. Chemie B, **11**, 351, 1931.

2) H. Thoma u. L. Heer, Zeitschr. f. techn. Phys. **13**, 465, 1932.

E. Lübcke (Berlin), Über Untersuchungen an Quecksilberdampf-Entladungen. (Mitteilung aus dem Forschungs-Laboratorium der Siemenswerke.)

Die vielfachen Anwendungen, welche die Quecksilberdampf-Entladung in der Technik gefunden hat, erfordern weitgehende Einblicke in die Entladung und ihren Mechanismus. Bei den in dieser Hinsicht von uns angestellten Untersuchungen bedienten wir uns vielfach der von Langmuir und Mott-Smith eingeführten Sondenmethode. Aus den zur Sonde oder einer besonderen Elektrode fließenden Strömen lassen sich dann Rückschlüsse auf die Träger, ihre Erzeugung und damit auf die Elementarprozesse und die Vorgänge in der Entladung selbst ziehen.

Im folgenden werden aus diesem Gebiete zwei getrennte Fragen behandelt:

Die erste steht im Zusammenhang mit der Gittersteuerung einer Gasentladung und erlaubt die Bestimmung der Ionisationswahrscheinlichkeit in der Entladungsbahn selbst. Gelegentlich anderer Untersuchungen ist dies Verfahren von Herrn B. Kirschstein ausgearbeitet worden.

Zu zweit werde ich aus den sehr sorgfältigen Sondenmessungen längs der ganzen Entladungsbahn, welche Herr J. Kömmnick demnächst veröffentlichen wird, die Punkte hervorheben, welche zur Deutung der Messungen das Vorhandensein schwerer negativer Ladungsträger nahelegen, und anschließend daran eigene Messungen zum experimentellen Nachweis dieser Träger (negative Ionen) in der Quecksilberdampfentladung diskutieren.

1. Bestimmung der Ionisationswahrscheinlichkeit.

Über den Einfluß von *Hg*-Dampf auf den Verlauf der Charakteristik in Drei-Elektrodenröhren hat vor einigen Jahren schon G. Spiwak[1]) berichtet. Die Verhältnisse liegen dort ähnlich wie bei den gittergesteuerten Gasentladungen, über die von anderer Seite berichtet wurde. Eine Glühkathode dient als Elektronenquelle, zwischen der Kathode und der Anode ist ein Gitter geschaltet, dessen Potential in dem untersuchten Bereich so gewählt ist, daß der Spannungsunterschied fast völlig zwischen Gitter und Anode liegt, wie Fig. 1 zeigt. Bei geringer Elektronenzahl und niedrigem Gasdruck ($5 \cdot 10^{-3}$ mm *Hg*) gelangen die meisten Elektronen ohne Zusammenstöße zur Anode. Einige werden jedoch ionisieren. Bezeichnet α die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Elektron auf dem Wege von 1 cm zur Anode einen ionisierenden Zusammenstoß erlebt, dann wird der von der Kathode ausgehende Elektronenstrom I_0 größer und man wird im Abstande d an der Anode $I_A = I_0 \cdot (1 + \alpha \cdot d)$ Elektronen auffangen. Wegen des geringen Gasdruckes bildet sich keine Elektronenlawine nach

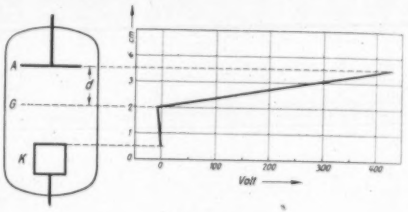


Fig. 1.

Townsend aus. Tertiärelektronen sind zu vernachlässigen. Das Gitter ist negativ, die zwischen Gitter und Anode gebildeten positiven Ionen werden hauptsächlich zum Gitter gezogen. Der beobachtete Gitterstrom ist $I_G = I_0 \cdot \alpha \cdot d \cdot S$. Hierbei ist angenommen, daß ein Bruchteil S der gebildeten Ionen zum Gitter fließt. Unter geeigneten Versuchsbedingungen kann man erreichen, daß S nahezu gleich 1 wird. Das Verhältnis der Gitter- und Anodenströme beträgt dann

$$\frac{I_G}{I_A} = \frac{\alpha d}{1 + \alpha d},$$

daraus ergibt sich dann die Zahl der neugebildeten Elektronen und Ionen zu:

$$\alpha \cdot d = \frac{1}{\frac{I_A}{I_G} - 1}.$$

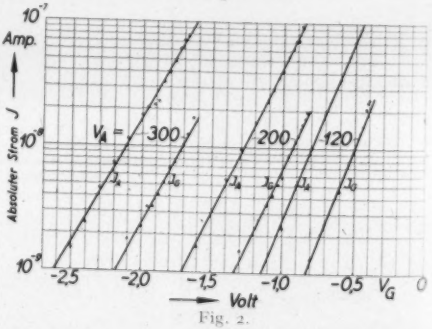


Fig. 2.

Fig. 2 zeigt für einige Anodenspannungen als Parameter den Verlauf dieser Ströme. Infolge des Potentialminimums in der Nähe des Gitters handelt es sich um einen Anlaufstrom; dieser ist in logarithmischer Darstellung eine gerade

1) G. Spiwak, Zeitschr. f. Phys. **46**, 725, 1928.

Linie. Die Ströme sind Elektronen- und Ionenströme; sie sind aber nur dem absoluten Werte nach aufgezeichnet. Die Parallelität der Kurven I_A und I_G zeigt, daß $\alpha \cdot d$ tatsächlich über einen größeren Strombereich (10^{-9} bis 10^{-7} A) konstant ist und sich hier noch keine anderen Einflüsse, wie Raumladungen, auf dem Verlauf des Stromes bemerkbar machen. Ist I_A etwa achtmal so groß wie I_G, so bedeutet das, da beim Versuch $d = 1$ cm war, daß $\alpha = \frac{1}{8}$ ist oder daß 14 Proz. der durch das Gitter zur Anode fliegenden Elektronen im Raum: Gitter — Anode ionisieren. Den Wert von α kann man in Beziehung setzen zu der Ionisationswahrscheinlichkeit W für die Geschwindigkeit V, welche ein Elektron

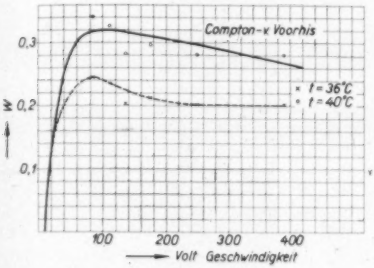


Fig. 3.

beim Durchlaufen der Spannung V erreicht. Für ein Elektron von der freien Weglänge λ gilt:

$$\alpha \cdot d = \frac{1}{\lambda} \int_0^d W \cdot dx \quad \text{und, da} \quad V = \frac{V_A}{d} \cdot x \quad \text{ist,}$$

$$\alpha \cdot d = \frac{d}{\lambda} \cdot \frac{1}{V_A} \int_0^{V_A} W \cdot dV .$$

Nach dieser Gleichung berechnen sich aus den gemessenen Werten von α die Werte von W, wie sie in Fig. 3 eingetragen sind. Zum Vergleich ist auch die von Compton und van Voorhis[1]) gemessene Kurve angegeben. Die Abhängigkeit der Ionisationswahrscheinlichkeit von der Elektronengeschwindigkeit oder der Ionisierungsfunktion wird qualitativ sehr gut wiedergegeben; bezüglich der quantitativen Übereinstimmung ist zu beachten, daß bei unseren Messungen für die Bestimmung der freien Weglänge die niedrigste Außentemperatur der Röhre zugrunde gelegt wurde. Sobald eine nur um 4° C höhere Innentemperatur angenommen wird, liegen die Meßpunkte unmittelbar in der Nähe der Compton-van Voorhis-Kurve. Außerdem ist zu beachten, daß S nicht gleich 1 ist, d. h. nicht alle gebildeten Ionen zum Gitter gelangen. Infolgedessen ist W nur bis auf einen Proportionalitätsfaktor sicher. Nach dieser Methode läßt sich die Ionisationswahrscheinlichkeit leicht für höhere Elektronengeschwindigkeiten bestimmen. Der Abfall nach höheren Geschwindigkeiten ist vielleicht nicht so stark wie früher angegeben; oberhalb 60 V wird man praktisch mit einem konstanten W rechnen können. Die Bestimmung von W für kleinere Geschwindigkeit bereitet Schwierigkeiten, weil die Gitterspannung nicht mehr weit genug im Negativen liegt, um einen Elektronenstrom zum Gitter zu verhindern. Damit kann die Größe des Stromes positiver Ionen nicht mehr festgelegt werden.

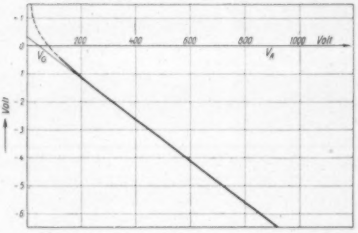


Fig. 4.

Nachdem man so direkt in einem handelsüblichen Drei-Elektrodenrohr mit Hg-Dampffüllung die Ionisationswahrscheinlichkeit für einen großen Spannungsbereich zahlenmäßig festgelegt hat, ist damit der früher vermutete Zusammenhang zwischen der Zündcharakteristik und der Ionisationswahrscheinlichkeit sichergestellt. Diese Zündcharakteristik gibt den Verlauf zusammengehöriger Werte von Gitter- und Anodenspannungen an, bei denen, von negativer Gitterspannung kommend, die Vorentladung in eine sichtbare Entladungsform überspringt. Das Ansteigen der Charakteristik bei niedrigen V_A (Fig. 4) zeigt, daß die durch die Abnahme von W bedingte geringere Ionenausbeute durch eine Hebung des Gitterpotentials ausgeglichen werden muß.

2. Negative Träger großer Masse im Quecksilberniederdruckbogen.

Das Vorhandensein schwerer negativer Ladungsträger wird aus Sondenmessungen und aus Beobachtungen an Anodenkanalstrahlen geschlossen. Ob man diesen Trägern die Masse des Atoms oder eine größere zuschreiben muß, werden die anschließenden Überlegungen zeigen. Ohne hierüber schon jetzt eine Festlegung treffen zu wollen, werden im folgenden diese negativen

[1]) K. T. Compton u. C. C. van Voorhis, Phys. Rev. **27**, 730, 1926.

Ladungsträger großer Masse als negative Ionen bezeichnet. Die Sondenmessungen wurden mit einem Platindraht (0,12 mm Durchmesser und 2 bis 3 mm Länge) nach der von Langmuir und Mott-Smith[1]) angegebenen Methode durchgeführt[2]). Der Quecksilberbogen brannte in einem Rohr von 12 cm Durchmesser und 40 cm Länge. Die Sonde ragte von der Seite in den Mittelpunkt des Rohres hinein und konnte längs der Rohrachse verschoben werden. Für eine Anzahl von Punkten wurden die Sondencharakteristiken aufgenommen und aus ihnen nicht nur das Raumpotential und die Elektronentemperatur, sondern auch die Konzentration der Ladungsträger, der Elektronen und positiven Ionen, bestimmt. Für die folgenden Betrachtungen genügt es, den Verlauf der Trägerkonzentration zugrunde zu legen (Fig. 5). Die Konzentration nimmt immer

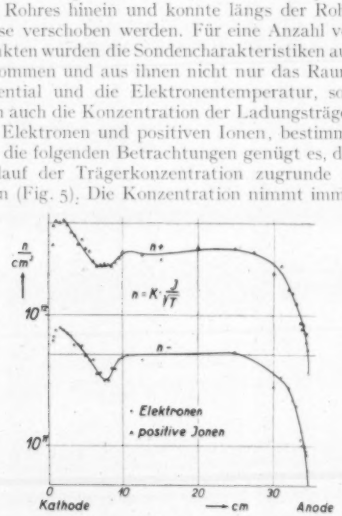


Fig. 5.

von der Kathode aus stark ab und steigt dann wieder an, bleibt innerhalb der wohlausgebildeten positiven Säule nahezu konstant und fällt stets zur Anode ab.

Die Trägerkonzentration ist $n = \frac{K \cdot I}{\sqrt{T}}$, wo I die gemessene Trägerstromdichte, T die Temperatur der Träger und K eine von der Temperatur abhängige Konstante ist. Bei der Elektronenkonzentration ist die Temperatur leicht zu berücksichtigen, bei der Ionenkonzentration bestehen dagegen Schwierigkeiten, weil ihre Temperatur durch diese Messungen nicht bestimmt werden kann. Sie wird aber sicher zwischen der Temperatur der neutralen Gasmoleküle und der der Elektronen liegen. Ihr Einfluß auf die Ionenkonzentration ist überdies nicht sehr erheblich. Wählt man in Übereinstimmung mit Langmuir[1]) als Ionentemperatur die Hälfte der Elektronentemperatur, dann wird der Verlauf der Ionenkonzentration durch die Kurve n_+ (Fig. 5) wiedergegeben. Die Zahl der positiven Ionen ist demnach 5- bis 7mal so groß wie die der Elektronen ($n_+ = 30 \cdot 10^{11}$ pro cm³ und $n_- = 6 \cdot 10^{11}$ pro cm³). Eine derartig hohe positive Raumladung kann in der positiven Säule nach der Poissonschen Gleichung nicht vorhanden sein.

Die Möglichkeit, daß durch die Sonde der Elektronenstrom systematisch zu niedrig und der Ionenstrom zu hoch gemessen wird, ist von J. Kömmnick[1]) eingehend diskutiert worden. Die möglichen Fehler könnten den Ionenstrom im Verhältnis zum Elektronenstrom noch nicht um den Faktor 2 erhöhen, können also für unsere Betrachtungen außer acht gelassen werden. Dieser erhebliche Überschuß an positiven Ionen im Bogen wäre aber dann möglich, wenn zusätzliche schwere negative Träger die positive Raumladung kompensierten.

Langmuir[2]) hat bereits einmal einen Überschuß positiver Ionen gefunden und daraus auf die Existenz negativer Ionen einer Konzentration von 10^{12} pro cm³ geschlossen. In einer geschichteten *Hg*-Entladung haben Compton, Turner und McCurdy[3]) etwa gleichzeitig für einzelne Stellen der Entladungsbahn eine größere Konzentration der positiven Ionen als Elektronen gemessen und schon daraus das Vorhandensein negativer Ionen gefolgert. Beim Durchgang langsamer Elektronen durch *Hg*-Dampf hat Nielsen[4]) die Bildung negativer Ionen beobachtet. Über die Existenzmöglichkeit negativer Ionen in *Hg*-Dampfentladungen, und zwar so hoher Konzentration, weiß man nichts, weil ihre kinetischen und atomtheoretischen Eigenschaften nicht bekannt sind. Die Bildung der negativen Ionen kann nach Franck und Grotrian[5]) durch Anlagerung von Elektronen an metastabile Atome erfolgen. Im Dunkelraum sind die hierfür günstigen Faktoren auch vorhanden: hohe Dampfdichte, hohe Elektronenkonzentration und niedrige Elektronentemperatur. Das Bodenquecksilber hatte bei diesen Messungen eine Temperatur von 55°. Bei dem entsprechenden Dampfdruck ist die freie Weglänge für *Hg*-Ionen nur etwa 1 mm. Sind die schweren negativen Träger Ionen, dann müssen

1) J. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 449ff., 1924.
2) J. Kömmnick: Diss. Berlin 1932. Ann. d. Phys. im Druck.

1) J. Kömmnick, Diss. Berlin 1932; Ann. d. Phys. im Druck.
2) J. Langmuir u. H. Mott-Smith, Gen. El. Rev. **27**, 770, 1924.
3) K. T. Compton, L. A. Turner u. W. H. McCurdy, Phys. Rev. **24**, 597, 1924.
4) W. M. Nielsen, Phys. Rev. **27**, 716, 1926, und Proc. Nat. Acad. of Sc. **16**, 721, 1930.
5) J. Franck u. W. Grotrian, Zeitschr. f. Phys. **4**, 89, 1921.

sie recht stabile Gebilde sein, da sie bis in den Anodenraum gelangen.

Ich habe deshalb versucht, negative Träger direkt hinter der Anode des *Hg*-Lichtbogens nachzuweisen und ihrer Masse nach zu trennen. Dazu wurde die Anode durchbohrt (2 mm Durchmesser, 25 mm lang; Fig. 6). Der Raum hinter der Anode *A* wurde mittels Ausfriertaschen *T* auf niedriger Temperatur gehalten, um ionisierende Zusammenstöße in diesem Raum zu verhindern. Durch Kühlung des Kathodenraumes mit Eis wurde der Dampfdruck so weit erniedrigt, daß der *Hg*-Dampfstrahl durch die durchbohrte Anode nur ganz minimale Mengen *Hg* transportieren konnte und daß die mittlere freie Weglänge der Elektronen und positiven Ionen schon in dem unteren Entladungsraum größer als die Kanallänge war. Zur Erzielung

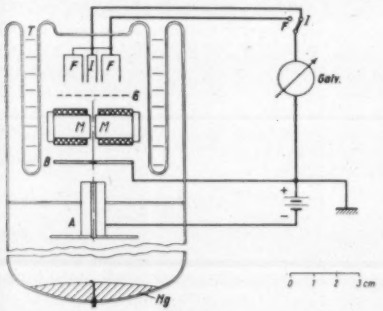


Fig. 6.

einer einheitlichen Geschwindigkeit wurden die negativen Ladungsträger durch ein Feld zwischen der Anode *A* und der Blende *B* beschleunigt. Der Strahl wurde dann einem transversalen Magnetfelde *M* unterworfen. Hinter dem Magneten war ein Gitter *G* angeordnet, um durch ein Gegenfeld eine etwaige Ionisation feststellen zu können. Dann traf der Strahl auf zwei konzentrische Auffänger *I* und *F*. Die auffallenden Träger wurden mit einem Galvanometer gemessen. Bei Steigerung des Magnetfeldes wurden die Elektronen sehr leicht aus dem inneren Auffänger *I* abgelenkt und kurz darauf auch aus dem äußeren Auffänger *F*. Fig. 7 zeigt den Verlauf des Elektronenstromes. Wegen der Koerzitivkraft des Eisenkernes fällt der Trägerstrahl erst bei schwachem Magnetisierungsstrom auf den Auffänger. Da der Strahldurchmesser größer als der innere Auffänger war, verschwand der Strom zu dem äußeren Auffängerring nicht völlig. Die Kurve I_F zeigt beim Überstreichen des inneren Auffängers mit dem Trägerstrahl sehr deutlich eine Einsattelung. Sind die Elektronen durch das Magnetfeld aus den Auffängern herausgebeugt, dann werden sie von dem geerdeten Gehäuse abgeführt. Mit steigender Feldstärke bleiben nur noch die schweren negativen Träger

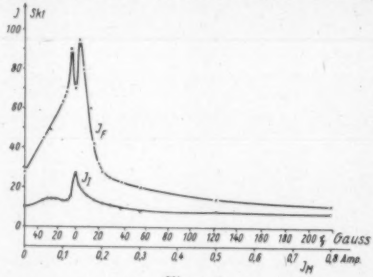


Fig. 7.

übrig. Negative Ionen würden bei gleicher Energie eine etwa 600mal größere Bewegungsgröße haben als die Elektronen. Zu ihrer Ablenkung ist ein entsprechend größeres Magnetfeld nötig. Ein derartig starkes Magnetfeld ist nur für die Ablenkung von Ionen aus dem inneren Auffänger zu erreichen. Für den äußeren Auffänger müßte es 30000 Gauß überschreiten. Es ist deshalb auch nur der Abfall des Trägerstromes zum inneren Aufhänger bestimmt worden.

Der Elektronenstrom zu *I* fällt in der Hauptsache bei einer Änderung des Magnetstromes um 0,03 Amp. ab. Der Ionenstrom wird bei einem etwa 600mal so großen Magnetstrome, d. h. bei 18 Amp. abfallen müssen. Fig. 8 zeigt den Verlauf des Ionenstromes. Der Elektronenstrom fällt bei schwachen Feldern steil ab, dann schließt sich daran ein fast horizontaler Stromverlauf, wel-

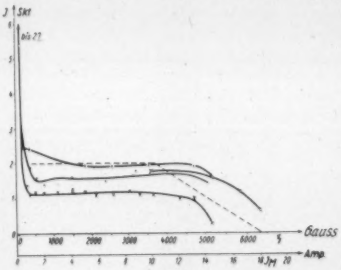


Fig. 8.

cher von den schweren negativen Trägern herrührt. Der Stromabfall zu hohen Feldstärken ist durch eine Anzahl von Meßpunkten belegt. Die einzelnen Meßreihen sind durch verschiedene Markierung unterschieden. Wegen der endlichen Breite des Trägerstrahles erfolgt der Abfall auch

nicht plötzlich, sondern allmählich nach der gestrichelten Kurve, welche unter der Annahme berechnet ist, daß ein Ionenstrom von dem Werte den er etwa bei 2000 Gauß besitzt, bis auf Null abfallen müßte bei 6500 Gauß. Die Meßpunkte folgen einem ganz ähnlichen Kurvenverlauf. Der Abfall auf Null wurde bei diesen Magnetfeldern niemals erreicht. Nimmt man also nicht an, daß der Trägerstrom durch Reflexion von Ionen an Gasteilchen oder Metallteilchen, z. B. am Gitter G stärker gestreut ist als der Elektronenstrom, dann könnten immer noch schwerere negative Träger im Anodenkanalstrahl vorhanden gewesen sein, deren Masse durch diese Versuche noch nicht festgelegt ist. Der Abfall des Trägerstromes ungefähr nach der für negative Hg-Ionen berechneten Kurve läßt aber auf einen Anteil an negativen Ionen schließen, der unter den vorliegenden Entladungsbedingungen größer ausfällt, als man bisher abgeschätzt hatte.

Über die Zahl der negativen Ionen selbst läßt sich eine quantitative Angabe nicht mit Sicherheit gewinnen, man könnte schließen, daß auf 10 bis 20 Elektronen bereits ein negatives Ion käme. Da die negativen Ionen in der Nähe der Anode sich anreichern könnten, wäre diese Verhältniszahl nicht unwahrscheinlich. Im übrigen werden die negativen Ionen zum Stromtransport in der Entladungsbahn selbst wenig beitragen. Nimmt man ihre Zahl rund sechsmal so hoch als die der Elektronen an, dann entfiele auf sie erst 1 Proz. des ungerichteten Stromes und unter Berücksichtigung der geringen Diffusion vom gerichteten Strom nur etwa 1 Promille. Sie tragen deshalb auch zum negativen Strom zur Meßsonde praktisch nichts bei. Dieser wird fast ausschließlich von schnellen Elektronen getragen. Nimmt man als Entstehung die Anlagerung von Elektronen an metastabile Atome an, dann werden diese Elektronen ihrem eigentlichen Stromtransport entzogen. Das Vorhandensein negativer Ionen würde also für die Energiebilanz des Bogens nachteilig sein, weil der für sie in der Entladungsbahn aufzuwendende Energiebetrag zum Strom selbst nichts beiträgt. Genaueres hierüber läßt sich zur Zeit nicht sagen, da nichts darüber bekannt ist, in welcher Wechselwirkung positive und negative Hg-Ionen zueinander stehen und wie die Elementarprozesse bei einer Neutralisation verlaufen.

Bei eingehenden Diskussionen im engeren Kreise wurde auf Schwierigkeiten für das Vorhandensein derartig großer Mengen negativer Ionen aus atomtheoretischen Vorstellungen hingewiesen[1]). Es wurde darauf aufmerksam gemacht, daß vom Kathodenfleck (dieser war zur Verminderung der Verdampfung von Hg mit einem schmalen Wolframblech festgehalten) ein Hg-Dampfstrahl durch das Entladungsgefäß ausgeht. Dieser Dampfstrahl bestünde aus Hg-Teilchen – grob ausgedrückt Tröpfchen –, welche bei ganz minimalen Verunreinigungen (größer als 10^{-7} Proz.) negativ geladen sind[1]). Diese schweren negativen Träger, welche im Hg-Dampf nach Art der Ehrenhaftschen Quecksilberkügelchen schweben, können im Vergleich zu den stromtragenden Elektronen als ruhend angesehen werden und können so die auch gleichsam ruhenden positiven Ionen neutralisieren. Man kann bei einer derartigen Annahme die Gültigkeit der Sondenmessung unangetastet lassen und die Sondentheorie mit ihren Vernachlässigungen hier noch als gültig ansehen. Auch Emeléus[2]) hält die Sondenmessungen in Hg-Dampf für wesentlich zuverlässiger und richtiger als in Edelgasen. Diese schweren negativen Träger werden dann auch durch die durchbohrte Anode in den Massespektrographen geworfen. Die Resultate, welche Beyerlein[3]) an langsamen Quecksilberionenstrahlen gewonnen hat, lassen sich nicht zur Erklärung heranziehen, weil er unter höheren Drucken und ohne eine Bogenentladung gearbeitet hat. Unter den von Hey und Leipunski[4]) diskutierten Nebenerscheinungen, die sie bei der Untersuchung der Bildung negativer Ionen als störend festgestellt hatten, könnte man zur Deutung vorliegender Beobachtungen noch den Reflexionsstrom heranziehen. Die Reflexion von Elektronen an Metalloberflächen, vor allem an gasbeladenen, kann bei der Sonde die Elektronenstromdichte herabsetzen, ohne die Geschwindigkeitsverteilung, d. h. die Temperatur der Elektronen erheblich zu beeinflussen. Bei den Anodenkanalstrahlen können Elektronen einmal am Gitter G gestreut oder von ihm oder den Magnetpolen M reflektiert werden, so daß jetzt, nachdem der direkte Elektronenstrahl durch das Magnetfeld aus dem inneren Auffänger I abgelenkt ist, noch gestreute oder reflektierte Elektronen, vielleicht auch aus den Metallen ausgelöste Sekundärelektronen[5]), zum Auffänger I gelangen können. Daß der von diesen Elektronen getragene negative Strom erst

1) Ich möchte insbesondere den Herren J. Franck, W. Gerlach, G. Holst und R. Seeliger für ihre kritischen Diskussionen danken.

1) A. Coehn u. E. Duhme, Zeitschr. f. Phys. **27**, 358, 1924; A. Bühl, Ann. d. Phys. **80**, 137, 1926.

2) K. G. Emeléus u. R. H. Sloane, Phil. Mag. **14**, 355, 1932.

3) Fr. Beyerlein, Zeitschr. f. Phys. **77**, 632, 1932.

4) W. Hey und A. Leipunski, Zeitschr. f. Phys. **66**, 669, 1930.

5) A. J. Ahearn, Phys. Rev. **38**, 1858, 1931; H. Krefft, Ann. d. Phys. **84**, 639, 1927.

bei stärkeren Magnetfeldern als 4000 Gauß geringer wird, müßte dann zwar durch ein zufälliges Zusammentreffen mit der apparativen Anordnung erklärt werden. Die Größe dieser Nebenerscheinungen wird man erst nach Änderung der experimentellen Einrichtung und des Massenspektrographen mit Sicherheit abschätzen können. Wenn Emeléus[1]) kürzlich aus Sondenmessungen in Argonentladungen ($p = 0{,}29$ mm Hg und $j = 0{,}03$ mA/cm^2) bei Elektronenkonzentrationen von 10^7 bis 10^8/cm^3 auf eine Konzentration der metastabilen Atome von 10^{11}/cm^3 schließt, dann erscheint es mir nicht ausgeschlossen, daß bei den niedrigen Drucken und gleichzeitig hohen Stromstärken ($p = 10^{-3}$ mm Hg, $j = 100$ mA/cm^2) genügend zahlreiche metastabile Atome im Hg-Bogen vorhanden sein können und bei einer hinreichend großen Anlagerungswahrscheinlichkeit[2]) für die Elektronen das Vorhandensein negativer Ionen in größerer Zahl im Quecksilberniederdruckbogen ermöglichen könnten.

Man kann deshalb wohl annehmen, daß unter den beobachteten schweren negativen Ladungsträgern eine Anzahl einfacher negativer Ionen vorhanden ist. Es ist beabsichtigt, diese Mitteilung durch Versuche zu ergänzen, bei denen kein Zerspritzen von Hg-Tröpfchen in der Entladungsbahn auftreten kann und von der Kathode abfliegende Hg-Teilchen nicht zu den Anodenkanalstrahlen beitragen können. Vielleicht gelingt auch noch eine Prüfung auf spektroskopischem Wege.

Zusammenfassung.

1. In einem Drei-Elektroden-Glühkathodenrohr mit Hg-Füllung gibt das Verhältnis des Vorstromes zum Gitter und zur Anode die Möglichkeit, die Ionisationswahrscheinlichkeit zu prüfen und nach höheren Spannungen zu erweitern. Der Verlauf der Ionisationswahrscheinlichkeit bedingt eine Krümmung der sog. Zündcharakteristik bei niedrigen Anodenspannungen.

2. Nach Sondenmessungen ist im Hg-Niederdruckbogen die Konzentration der Elektronen kleiner als die der positiven Ionen. Hieraus wird auf das Vorhandensein schwerer negativer Ladungsträger geschlossen. Diese Träger werden als Anodenkanalstrahlen aus der Bogenentladung herausgezogen und getrennt. Nach den Messungen wird angenommen, daß unter den beobachteten schweren negativen Ladungsträgern eine Anzahl einfacher negativer Ionen vorhanden ist.

1) a. a. O.

2) Diese wird von W. Hey und A. Leipunski (Zeitschr. f. Phys. **66**, 685, 1930) als sehr groß (Ordnung 10^{-3}) angegeben.

Karl Siebertz (München), Über $\frac{\varepsilon}{\mu}$-Messungen an Fadenstrahlen.

Die Gaskonzentration von Elektronenstrahlen[1]) – seien es nun „Fadenstrahlen" oder solche mit Knoten und Bäuchen – erklärt man seit Johnson etwa in folgender Weise:

Die negative Raumladung im Elektronenstrahl wird durch die dort gebildeten positiven Gasionen kompensiert – es bleibt die negative Ladung im umgebenden Gasraum durch die den Strahl verlassenden Elektronen; so entsteht ein elektrisches Feld, das, radial auf den Strahl als Achse gerichtet, die Strahlelektronen zusammenhält. Auf der vorjährigen Tagung in Bad Elster konnte Herr Ende[2]) insbesondere aus Messungen von Spannung, Stromstärke, Gasdruck und Knotenabstand an Knotenstrahlen den Zusammenhang mit der Ionisierung des Gases zeigen und so die Johnsonsche Vorstellung qualitativ stützen.

Ich habe Fadenstrahlen magnetisch zu Kreisbahnen gebogen und gleichzeitig die angelegte Beschleunigungsspannung, das ablenkende Magnetfeld, den Krümmungsradius der Elektronenbahn und das Raumpotential im ionisierten Gas außerhalb des Strahls gemessen. Nun kann man in die Beziehungen

$$\frac{\mu v^2}{R} = \varepsilon \cdot v \cdot \mathfrak{H}; \quad \varepsilon V = \frac{\mu v^2}{2}; \quad \frac{\varepsilon}{\mu} = \frac{2V}{R^2 \cdot \mathfrak{H}^2} \quad (1)$$

für V die Beschleunigungsspannung oder das Potential im Gasraum einsetzen. In beiden Fällen erhält man $\frac{\varepsilon}{\mu}$-Werte, die größer sind als der $\frac{\varepsilon}{\mu}$-Wert von Elektronen.

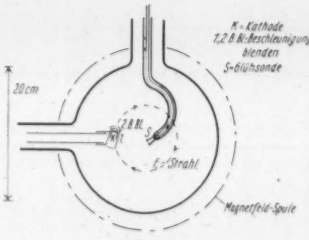


Fig. 1.

Die Versuchsanordnung zeigt Fig. 1. In einem Glasrohr (22 cm Durchmesser, innen leicht versilbert) sitzt an einem Schliffstück eine

1) J. B. Johnson, Journ. Opt. Soc. Amer. **6**, 701, 1922; B. Buchta, Journ. Opt. Soc. Amer. **10**, 581, 1925; E. Brüche u. W. Ende, Zeitschr. f. Phys. **64**, 168, 1930.

2) W. Ende, Physik. Zeitschr. **32**, 942, 1931.

Oxydkathode, davor zwei Beschleunigungsblenden. Ebenfalls beweglich ist eine Glühsonde nach Langmuir eingeführt. Um das ganze Rohr ist eine große Magnetisierungsspule gelegt; deren Magnetfeld zwingt den Strahl auf eine Kreisbahn. Die Ausmessung des Spulenfeldes geschah mit einem kleinen Magnetometer, das im Mittelpunkt einer großen Tangentenbussole hing und dessen Ausschlag durch das Feld der Tangentenbussole kompensiert wurde.

Fig. 2. Gaskonzentrierter Elektronenstrahl im Magnetfeld bezw. bei abgeschaltetem Feld.

Fig. 3 zeigt das Schaltschema des Rohres. Die Spannungen werden an Potentiometern abgegriffen; die Angaben sind alle auf „Kathode = 0" bezogen. (Sicherheitswiderstände schützen die Instrumente für den Fall, daß ein Bogen zündet; es ist darauf geachtet, daß der Spannungsabfall an ihnen keine Fehler hereinbringt.) Die Milliamperemeter kontrollieren die Konstanz während der Versuche und geben ein (relatives) Maß für die „Gesamtionisation"; im übrigen bedeuten Angaben über diese nur Schätzungen des allgemeinen, diffusen Leuchtens, das den ganzen

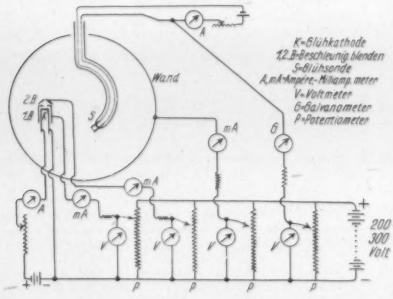


Fig. 3.

Gasraum erfüllt. Der Strahlstrom selbst wurde nicht gemessen. Als Gas wurde Argon[1]) verwendet, ein Druck von 0,002 bis 0,004 mm Hg nach der Nachströmungsmethode eingestellt (Stahlpumpe, fl. Luft) und mit dem McLeod gemessen.

Zur Durchführung des Versuchs wurden beide Beschleunigungsblenden und die Rohrwand auf gleiches Potential gebracht und die Heizung der Glühkathode so reguliert, daß bei gegebenem Gasdruck und gegebener Anodenspannung ein scharfer Fadenstrahl, magnetisch zum Kreis gebogen, sich einstellte. Der Kreisdurchmesser wurde mit dem Kathetometer bestimmt. Mit dem Bahnradius und der Stromstärke in der Magnetisierungsspule konnte nach Eichung der Spule das Magnetfeld für diesen Radius angegeben und nun R und $\mathfrak{H}$ in Formel (1) eingesetzt werden. Gleichzeitig wurde das Potential an der Glühsonde[1]) variiert und der Voltwert aufgesucht, bei dem der Strom zu der Sonde eben keinen Unterschied zeigte, wenn der Wolframdraht glühte oder nicht glühte. Diese Angabe wird durch das Magnetfeld nicht beeinflußt. Die Sondenpotentiale sind im allgemeinen im Kreismittelpunkt bestimmt; eine Bewegung der Sonde bis auf 0,5 cm an den Strahl zeigt eine kleine Zunahme des Potentials um 2–3 Volt — diese liegt jedoch im Fehlerbereich der Glühsondenmethode ($\pm$ 2–3 Volt). Bedingung ist, daß die Sonde nicht zu stark geglüht wird; die Glühemission muß von derselben Größenordnung sein wie der „Sondenstrom" beim Durchlaufen einer Charakteristik.

Tabelle I zeigt zunächst, daß das Produkt „Bahnradius mal Feldstärke" konstant ist:

Tabelle 1.

J = Gesamtionisation { st. = stark, schw. = schwach.
R = Bahnradius.
$\mathfrak{H}$ = Magnetfeld der Spule.

J	R cm	$\mathfrak{H}$ Gauß	$R \cdot \mathfrak{H}$	
st.	3,78	12,1	45,6	
	4,02	11,3	45,4	
	4,28	10,6	45,5	45,5
	4,36	10,46	45,7	$\pm$ 0,2
	4,70	9,7	45,6	
	5,13	9,06	46,5	$\pm$ 2%
schw.	3,42	12,79	43,7	
	3,61	12,07	43,5	
	3,86	11,35	43,8	44,0
	4,10	10,59	43,4	$\pm$ 0,6
	4,35	10,03	44,6	
	4,89	9,12	44,5	

Die kleine Störung bei großen Radien rührt zum Teil von der Wand her und wird deshalb bei schwacher Gesamtionisation merklicher. In den folgenden Ergebnissen sind nur Bahnen verwendet, deren Radius kleiner als 4,3 cm ist. Die

1) Die Edelgase erhielt ich durch die Freundlichkeit von Herrn Dr. F. Pollitzer von der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen, wofür ich sehr danken möchte.

1) J. Langmuir, Zeitschr. f. Phys. **46**, 271, 1928.

Versuche sind in der Weise ausgewertet, daß statt des scheinbaren Wertes von $\frac{\varepsilon}{\mu}$ das Potential in Volt angegeben ist, das sich unter der Annahme von $\frac{\varepsilon}{\mu} = 1{,}76 \cdot 10^7$ elm. Einh. aus Gleichung (1) für den Strahl ergibt („Strahlpotential").

Tabelle II.

Argon; $p \sim 0{,}002$ bis $0{,}004$ mm Hg. (Kathodenspannung = 0.)

Anodenspannung Volt	Sondenmessung Volt	Strahlpotential Volt	Anodenspannung Volt	Sondenmessung Volt	Strahlpotential Volt
+ 200	+ 201	+ 179	+ 220	+ 188	+ 168
+ 200	+ 203	+ 184	+ 220	+ 201	+ 177
+ 200	+ 194	+ 173	+ 220	+ 203	+ 184
+ 200	+ 190	+ 175	+ 230	+ 213	+ 190
+ 200	+ 184	+ 163	+ 230	+ 210	+ 188
+ 200	+ 181	+ 158	+ 230	+ 207	+ 184
+ 200	+ 188	+ 163	+ 230	+ 216	+ 190
+ 200	+ 196	+ 180	+ 225	+ 217	+ 188
+ 222	+ 202	+ 179	+ 225	+ 224	+ 204

Diese Ergebnisse sind in längerem Zeitraum bei sehr verschiedenen Bedingungen, insbesondere von Gasdruck und Stromstärke, damit Gesamtionisation, gewonnen worden.

Das Potential im Gasraum („Sondenmessung") ist also, je nach Ionisation, gleich oder kleiner als die angelegte Spannung („Anodenspannung") – das ist verständlich: negative Raumladung. Das aus Magnetfeld und Krümmung berechnete „Strahlpotential" ist jedoch durchwegs kleiner als die angelegte Spannung, und zwar stets um etwa 20 Volt unter dem von der Sonde angezeigten Potential. Um zu zeigen, daß kein Einfluß der Rohrwand dieses Ergebnis vortäuscht, wurde die Spannung an der Innenversilberung variiert.

Tabelle III.

Argon; $p \sim 0{,}003$ mm Hg. Anodenspannung 200 Volt.

J	Wandpotential	Sondenmessung	Strahlpotential	Wandpotential	Sondenmessung	Strahlpotential	J
st.	200	201	179	220	195	178	schw.
	150	200	178	200	194	173	
	100	199	178	175	189	173	
	50	193	169	150	189	171	
	7	191	169	125	186	169	
				100	182	164	
				75	—	162	
				50	178	158	
				25	173	152	

Bei starker Gesamtionisation sinkt das mit der Sonde gemessene Potential langsam mit dem Wandpotential, bei schwacher Gesamtionisation stärker. Das „Strahlpotential" bleibt jedoch stets ~ 20 Volt unter dem Gasraumpotential (Sondenmessung).

Dieses Ergebnis widerspricht der einfachen Vorstellung nach Johnson. Zu seiner Diskussion könnte man zunächst daran denken, daß es nicht erlaubt ist, $\frac{\varepsilon}{\mu}$ von Elektronen für den Strahl einzusetzen. Aber das sollte das Resultat im andern Sinn beeinflussen: der Strahl wird im Versuch „biegsamer" gefunden als erwartet (zu kleine Geschwindigkeit = zu großes $\frac{\varepsilon}{\mu}$), während z. B. Ionen den Strahl „versteifen" würden. (Schon zu Ionen von thermischer Geschwindigkeit gehören größere Krümmungsradien als zu Elektronen von ~ 200 Volt.) Da aber die Konzentration des Strahls durch Raumladungen (positive Ionen) im Prinzip sichergestellt ist, muß an einen komplizierteren Potentialverlauf im bzw. um den Strahl gedacht werden. Der Strahl wird „negativer" gefunden als der Gasraum bis auf etwa 0,5 cm an den Strahl hin – es wird daher zur Deutung vorgeschlagen, daß die kontrahierende Raumladung in einem engen, noch negativeren „Schlauch" um den Strahl liegt. (Schema 1, Fig. 4.)

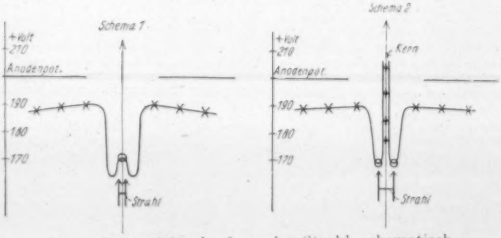


Fig. 4. Potentialverlauf um den Strahl, schematisch. „Strahlpotential"; × Potential im Gasraum.

Mit dem Ergebnis verträglich wäre auch, daß der Strahl selbst als „Elektronenschlauch" läuft, der durch einen stark positiven Kern (Schema 2) radial zusammengehalten wird, während in der Fortpflanzungsrichtung die negative Raumladung der Strahlelektronen bremsend wirkt. Ein Hinweis in dieser Richtung könnte sein, daß die Bäuche an Knotenstrahlen „hohl" sein können – ihre fluoreszierende Spur beim Auftreffen ist dann ein heller Kreis, keine helle Kreisscheibe.

E. **Brüche und H. Johannson (Berlin), Einige neue Kathodenuntersuchungen mit dem elektrischen Elektronenmikroskop**[1]). (Aus dem Forschungs-Institut der AEG.) Mit Tafel IX.

Nachdem wir eine Anzahl von Oxydkathoden bei 60 bis 150facher Vergrößerung mit unserem Elektronenmikroskop untersucht hatten[2]), haben wir uns der Untersuchung von reinem und thoriertem Wolfram zugewandt. Die dazu notwendigen dünnen Bleche wurden uns von der Osram-Gesellschaft zur Verfügung gestellt, wofür wir Herrn Dr. Mey und Herrn Dr. Friederich auch an dieser Stelle vielmals danken.

Im folgenden sollen kurz die typischsten Emissionserscheinungen an Hand einiger Bilder beschrieben werden. Die ausführliche Veröffentlichung des experimentellen Materials und seine nähere Diskussion ist nach Durchführung weiterer Versuche für die Annalen der Physik in Aussicht genommen.

a) Reines Wolfram.

Das Emissionsbild reinen Wolframs unterscheidet sich grundsätzlich von dem einer Oxydkathode. Während man bei einer Oxydkathode die emittierenden Oxydpartikel in mehr oder minder dichter Anordnung auf der vorwiegend nichtemittierenden Metallunterlage erkennt, sieht man beim Wolfram das emittierende Metall selbst. Die Schwierigkeiten bei der Beobachtung von Oxydkathoden, die in der ungleichmäßigen Verteilung der Emission, in der Gebirgigkeit der Masse, in der Gefahr ihrer Loslösung von der Unterlage usw. bestehen, fallen hier fort. Wir haben stets die plane Metallfläche mit der gleichmäßig verteilten Emission vor uns, die eine mehr oder minder feine Struktur, und zwar entsprechend der Struktur der Metalloberfläche zeigt.

Drei typische Bilder der Wolframemission in rund 75facher Vergrößerung gibt zusammen mit zwei Mikroaufnahmen, die von verschiedenen Teilen der durchgebrannten Kathoden erhalten wurden, Fig. 1 (s. Tafel IX). Wir erkennen in den Licht- und ebenso deutlich in den Elektronenbildern die fortschreitende Rekristallisation des gezogenen Wolframs. Während bei Bild *a* die streifige Struktur von den beim Walzen des Metalls in Walzrichtung deformierten Kristallen vorhanden ist, zeigt Bild *b* bzw. *d* beginnende Bildung neuer Kristalle und Bild *c* bzw. *e* grobkristallinisches Gefüge, wie wir es gelegentlich kurz vor dem Dürchbrennen der Wolframfolie beobachteten[1]). Es sei besonders darauf hingewiesen, daß das Auftreten des Strukturbildes in der elektronenmikroskopischen Abbildung durchaus nichts Selbstverständliches ist. Es wäre auch denkbar, daß die Flächen der angeschnittenen kubischen Wolframkristalle unabhängig von der Schnittrichtung gleichmäßig emittieren.

b) Thoriertes Wolfram.

Unter den gebräuchlichen Emissionsmaterialien nimmt thoriertes Wolfram eine Zwischenstellung zwischen dem reinen metallischen Wolfram und dem auf metallische Unterlage aufgebrachten Oxyd ein. Das Elektronenmikroskop zeigt in diesem Falle Emissionsbilder, die denen der Oxydkathode mehr verwandt sind, als denen des reinen Wolframs.

Zwei Reihen von Emissionsbildern von thoriertem Wolfram gibt in rund 60facher Vergrößerung Fig. 2 und 3 (s. Tafel IX). Zunächst tritt, wenn man die Kathode anheizt — ebenso wie bei reinem Wolfram — eine schnell wandernde und schnell verschwindende Emission bei der Temperatur einer Oxydkathode auf. Diese Emission scheint von abbrennenden „Schmutz"-Schichten auf der Metalloberfläche herzurühren. Dann erst beginnt bei wesentlich höherer Temperatur (1350° C schwarze Temperatur) die eigentliche Thoriumemission. An einzelnen Punkten der Kathode, die etwa 0,05 mm Abstand haben, bilden sich Emissionszentren (Fig. 2a). Zuerst sehr klein, wachsen sie bei weiterer Heizung und „fließen" zu größeren Emissionsgebieten zusammen (Fig. 2c). Die Kathode überzieht sich schließlich mit einer fast gleichmäßig emittierenden Schicht, auf der sich bei weiterem Betrieb die von Oxydkathoden her bereits bekannten Ausbrennerscheinungen zeigen (Fig. 2d bis e). Überheizt man die ermüdete Kathode längere Zeit, ohne Spannung anzulegen, so läßt sie sich reaktivieren. Man erhält dann Emissionsbilder, von denen Fig. 3a ein Beispiel gibt.

Ein besonderes Interesse beanspruchen Erscheinungen, die bei Heizungsverringerung der noch nicht gleichmäßig emittierenden Kathode

1) Bei diesem Auszug aus dem Vortrag sind neben anderem die einleitenden Beispiele für die Benutzung der magnetischen und der elektrischen Ablenkung zu elektronenoptischen Abbildungen und ihre kombinierte Benutzung in einem Instrument fortgelassen. Auf diese Beispiele (magnetische Abbildung des Lenardfensters mit 35 kV, elektrische Abbildung in einer Braunschen Röhre, kombinierte Abbildung einer thorierten Wolframkathode) soll später genauer eingegangen werden. Es sei hier nur noch erwähnt, daß uns nach unseren Experimenten die Kombination eines elektrischen Objektivsystems mit einem magnetischen Okular ein Weg zu hohen elektronenmikroskopischen Vergrößerungen zu sein scheint.

2) E. Brüche u. H. Johannson, Naturw. 20, 49, 353, 1932.

1) Die Emissionsbilder stammen nicht von der gleichen Wolframkathode. Die Lichtbilder *c* und *b* wurden von derjenigen Kathode erhalten, deren Endstadium das Elektronenbild *c* zeigt.

Elektronenbilder. Lichtbilder zu b und c.

Fig. 1a bis e. Emission reinen Wolframs. Fortschreitende Rekristallisation.

a b c d e

Fig. 2a bis e. Emission thorierten Wolframs. Aktivierung (a bis c). Zerstörung (d bis e).

a b c d e

Fig. 3a bis e. Emission thorierten Wolframs. Reaktivierung (a). Verhalten bei Abkühlung (b bis e).

auftreten. Fig. 3b zeigt das Ausgangsemissionsbild[1]). Bei langsamer Abkühlung der Kathode durch Verringerung der Heizung beginnt der Mittelbezirk intensiver zu emittieren. Dann bilden sich in ihm kleine dunkle, nicht emittierende Bezirke. Die Emission zieht sich schließlich fast ganz zu den Randbezirken des ursprünglichen großen Emissionsfleckes zurück (Fig. 3e).

Sowohl diese Erscheinungen wie auch das oben beschriebene „Zusammenfließen" der einzelnen Emissionszentren bei Beginn der Aktivierung legen die Vermutung nahe, daß die Vorgänge, die wir auf der Thorium-Wolfram-Fläche im Elektronenmikroskop sehen, durch Kapillarerscheinungen sehr wesentlich bestimmt werden. Sieht die Aktivierung so aus, als wenn auf einer warmen Metallplatte verteilte Wachskügelchen schmelzen und die Fläche schließlich gleichmäßig überziehen, so erinnern die Erscheinungen bei Abkühlung der Kathode an das Zerreißen einer künstlich erzeugten Wasserhaut auf einer fettigen Glasfläche oder an die Zerstörung von Seifenblasenlamellen, die, in einen Drahtring gespannt, dünner und dünner werden. Ob diesem Anschein ein physikalischer Vorgang entspricht, ob etwa das aus Metallporen tretende Thorium unter Mitwirkung von Kapillarkräften Gebiete auf der Oberfläche überschwemmt, an den Rändern fester haftend sich bei Abkühlung der Kathode zu diesen Rändern hinzieht, um bei Wiedererhitzung durch Kapillarkräfte getrieben wieder den ganzen Bezirk zu überziehen, vermag noch nicht entschieden zu werden. Wäre es so, so würde die starke Emission solcher Gebiete kurz vor dem vollständigen Erlöschen der Emission bedeuten, daß dünnste Thoriumschichten für den Elektronenaustritt von besonderem Vorteil sind, eine Folgerung, die mit bisherigen Anschauungen (Langmuirs monomolekulare Schichten) im Einklang steht.

Diskussion.

Johannson: Hinsichtlich der für diesen Vortrag ebenfalls angekündigten Besprechung elektronenoptischer Einzellinsen, deren genauere Diskussion aus Zeitmangel unterbleiben mußte, möchte ich noch folgendes bemerken:

Nachdem wir die Eignung der elektrostatischen Einzellinsen zu elektronenoptischer Abbildung experimentell gezeigt hatten[2]), haben Herr Scherzer und ich versucht, auch rechnerisch die Strahlengänge in Achsennähe zu erfassen und die Brennweite kurzer Systeme mit beliebig geformtem rotationssymmetrischen Potentialfeld auszurechnen. Es zeigte sich dabei, daß die von Busch[1]) für die magnetische Linse angegebene Berechnung sinngemäß auf elektrische Linsen übertragbar ist. Kennt man z. B. durch Messung an einem Modell das Potentialfeld einer Linse längs der Symmetrieachse (z-Achse), so läßt sich die Brennweite f nach der graphisch leicht auswertbaren Formel

$$\frac{1}{f} = \frac{1}{8\,|E|}\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\mathfrak{E}_z^2}{|(E+\varphi_z)^3|}\,dz$$

berechnen, worin $\mathfrak{E}_z$ das Potentialgefälle auf der Achse bedeutet, E die Vollgeschwindigkeit der eingeschossenen Elektronen und φ_z das Potential innerhalb der Linse, bezogen auf den mit $\varphi = 0$ bezeichneten feldfreien Raum. Man erhält so in dem in Fig. 4 gezeigten Spezialfall

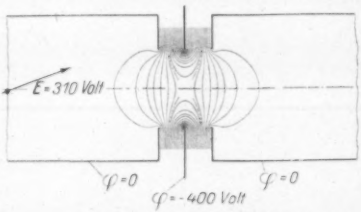


Fig. 4. Schema einer Doppelkondensatorlinse.

bei negativen Linsenspannungen von der Größenordnung der Beschleunigungsspannung Brennweiten von einigen Zentimetern.

1) Bild d ist, da es besonders charakteristisch war, einer später aufgenommenen Serie entnommen (an der gleichen Kathode).

2) Vgl. E. Brüche, Zeitschr. f. Phys. **78**, 33, 1932.

1) H. Busch, Ann. d. Phys. **81**, 974, 1926; Arch. f. Elektr. **18**, 583, 1927.

J. Mattauch (Wien), Über neue Methoden der Massenspektrometrie. Mit Tafel X.

Seitdem die Fortschritte der Radiotechnik eine leichtere und exaktere Beherrschung hochfrequenter Wechselfelder gestatten, ist der alte Des Coudres-Wiechertsche Gedanke schon öfter für die Geschwindigkeits- und $\frac{e}{m}$-Bestimmung von Kathoden- und Kanalstrahlen verwendet und ausgebaut worden. Die wichtigste und meines Wissens erste Erweiterung erfuhr die Methode durch eine theoretische Arbeit von W. R. Smythe[1]), der ein Geschwindigkeitsfilter für Elektronen und Ionen vorschlug, das aus

1) W. R. Smythe, Phys. Rev. **28**, 1275, 1926.

zwei gleichen Kondensatorpaaren in der Distanz D bestand. Unter der Voraussetzung, daß die Feldstärke überall normal zur x-Achse steht, konnte Smythe zeigen, daß Partikeln mit der Geschwindigkeit $v_0 = \frac{2av}{n}$ dann parallel zur x-Achse aus dem ersten Kondensatorpaare austreten (mit einer Parallelverschiebung, die von der Phase des Feldes beim Eintritt des Partikels in den Kondensator abhängt), wenn das Feld der Bedingung genügt: $f(x) = f(x - a)$, wobei der Ursprung des Koordinatensystems in das Zentrum des ersten Kondensatorpaares gelegt ist; d. h. also, in jedem der beiden Kondensatorpaare muß sich das Feld mit der Periode a identisch wiederholen. v ist die Frequenz des angelegten Wechselfeldes und n eine ungerade ganze Zahl. Das zweite Kondensatorpaar in der Distanz $D = \frac{sa}{n}$ (s ungerade ganze Zahl) dient zur Rückgängigmachung der Parallelverschiebung, so daß nur Partikeln von der Geschwindigkeit v_0 die Anordnung unabgelenkt und unverschoben entlang der x-Achse durch den Endschlitz verlassen können. Smythe berechnete ferner unter Voraussetzung eines homogenen Strahlenbündels die Intensitätsverteilung der durchgelassenen Geschwindigkeiten bei endlicher Schlitzbreite und erhält spitze Maxima, die um so schärfer sind, je größer das gewählte n ist. Er bespricht ferner die Anwendungen eines solchen Filters für die Analyse von Korpuskularstrahlen und beschreibt insbesondere ein mit dem Verfasser gemeinsam aufgebautes Massenspektrometer. Die Resultate dieser experimentellen Arbeit wurden kürzlich veröffentlicht[1]). Inzwischen wurde der Wiechertsche Gedanke zur Präzisionsbestimmung der spezifischen Ladung von Elektronen verwendet insbesondere von Kirchner[2]), dann von Perry und Chaffee[3]) und in jüngster Zeit von v. Meibom u. Rupp[4]), jedoch ohne daß die Ergebnisse der Smytheschen Arbeit Verwendung fanden. Der Vorteil der Smytheschen Idee für Präzisionsbestimmungen gegenüber den von den genannten Autoren benutzten einfachen Kondensatoren liegt auf der Hand. Infolge der wohldefinierten Länge $2a$ der einzelnen Kondensatorpaare entfallen Korrektionsberechnungen für die Inhomogenität des Wechselfeldes entlang der x-Achse.

Gestützt auf die Erfahrungen mit der Apparatur in Pasadena, ist es mir gelungen, nun auch in Wien eine Apparatur für die Präzisionsanalyse von Kanalstrahlen unter Benutzung des Smytheschen Geschwindigkeitsfilters aufzustellen, deren wesentlichste Bestandteile die Fig. 1 (s. Tafel X) zeigt. Die Kanalstrahlen passieren nach dem Verlassen der Aluminiumkathode (A-K) einen zweiteiligen Kanal (K_2,K_1) von 6 mm Länge und 0,7 mm Höhe, der sich bei S_1 zu einem 8 mm langen und 0,1 mm hohen Stück verjüngt. Durch den Schlitz S_2 betreten die Strahlen das eigentliche Filter. Die Distanz zwischen den Kollimatorschlitzen S_1 und S_2 dient zur Erzeugung eines parallelen Strahlenbündels.

Bei S_2 gelangen die Strahlen in das erste Kondensatorpaar, das der Smytheschen Bedingung $f(x) = f(x - a)$ (übrigens auch noch der Bedingung $f(x) = f(-x)$) genügt, indem sich das Feld in der Distanz a (S_2-B resp. B-B) exakt wiederholt. Die 3 mm hohen Blenden (B) dienen zur Begrenzung der Aussteuerung des parallelen Bündels mit der Geschwindigkeit v_0. In der Länge D folgt sodann das zweite exakt gleiche Kondensatorpaar. Um der Bedingung $D = \frac{sa}{n}$ zu genügen, muß eines der Kondensatorpaare (es wurde das erste gewählt) verschiebbar sein. Dazu war das Geschwindigkeitsfilter in ein großes Präzisionsmessingrohr eingebaut und die einzelnen Teile durch Spezialkupferrohre miteinander verbunden, die eine Verlängerung von mehreren cm gestatteten. Mit Hilfe eines Zahntriebes (Z-T) erfolgte die Verschiebung mit Nonius ablesbar von außerhalb des Hochvakuums. Durch den Schlitz S_3 verlassen nun nur Ionen der Lineargeschwindigkeit v_0 das Filter ohne Rücksicht auf ihre Masse. Zur Analysierung des Strahles auf seine Massen wird ein elektrisches Radialfeld vom Radius r benutzt, das nach einem Winkel von $127° \left(\frac{\pi}{2}\sqrt{2}\right)$ nach Hughes und Rojansky[1]) Richtungsfokusierung liefert, ähnlich der bekannten Fokusierung im Magnetfelde nach 180°. Die Strahlen gelangen sodann durch einen vierten Schlitz S_4 an den Auffänger eines Hoffmann-Elektrometers (E). Da die Geschwindigkeit v_0 der Strahlen und der Radius r des Radialfeldes konstant sind, sind die Massen den mit einem Kompensationsapparate gemessenen Spannungen am Radialfelde proportional. Da die Schlitze S_1, S_2, S_3, deren Höhe durchweg 0,1 mm betrug, genau in einer

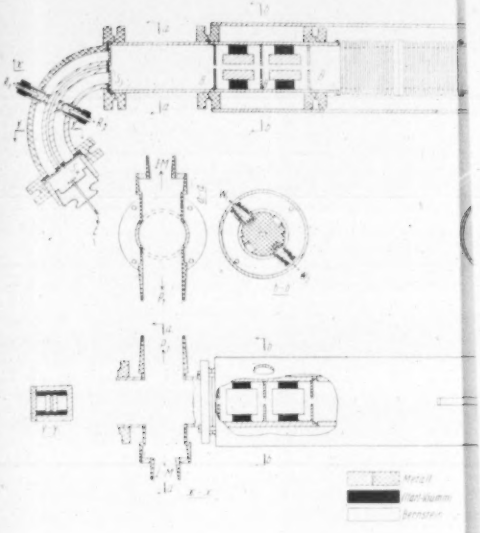
1) W. R. Smythe u. J. Mattauch, Phys. Rev. **40**, 429, 1932.

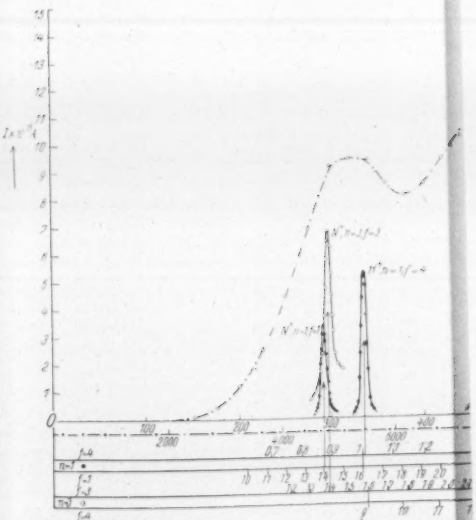
2) F. Kirchner, Physik. Zeitschr. **25**, 302, 1924; **30**, 773, 1929 u. **31**, 1073, 1930; Ann. d. Phys. **8**, 975, 1931 u. **12**, 503, 1932.

3) E. L. Chaffee, Phys. Rev. **34**, 474, 1912 u. C. T. Perry u. E. L. Chaffee, Phys. Rev. **36**, 904, 1930.

4) R. v. Meibom u. E. Rupp, Ann. d. Phys. **13**, 725, 1932.

1) A. Hughes u. V. Rojansky, Phys. Rev. **34**, 284, 1929.





J. Mattauch, Über neue Methoden der Massenspektrometrie.

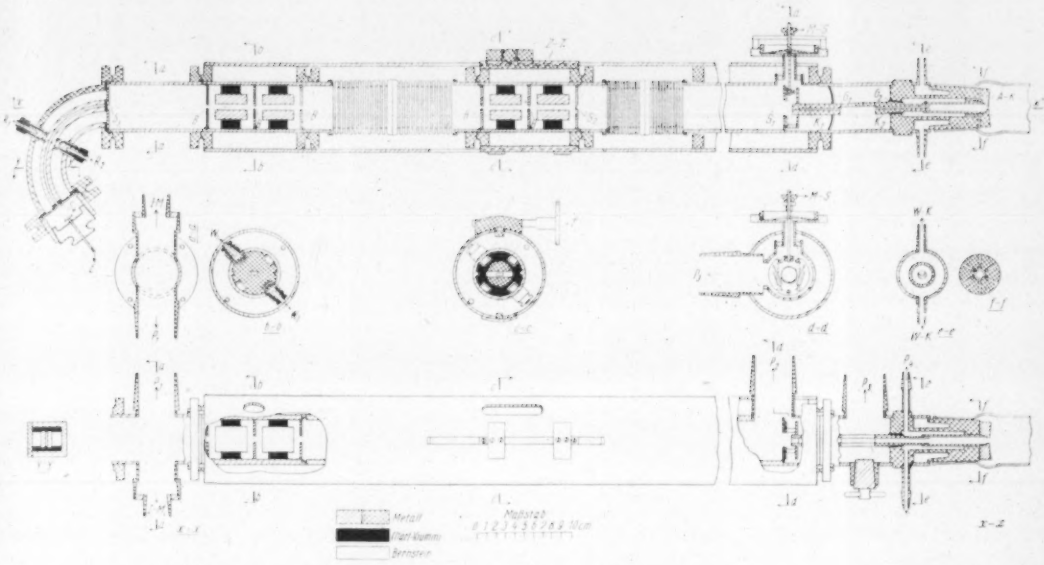

Metall
Hart-Gummi
Bernstein
Maßstab
0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 cm

Fig. 1.

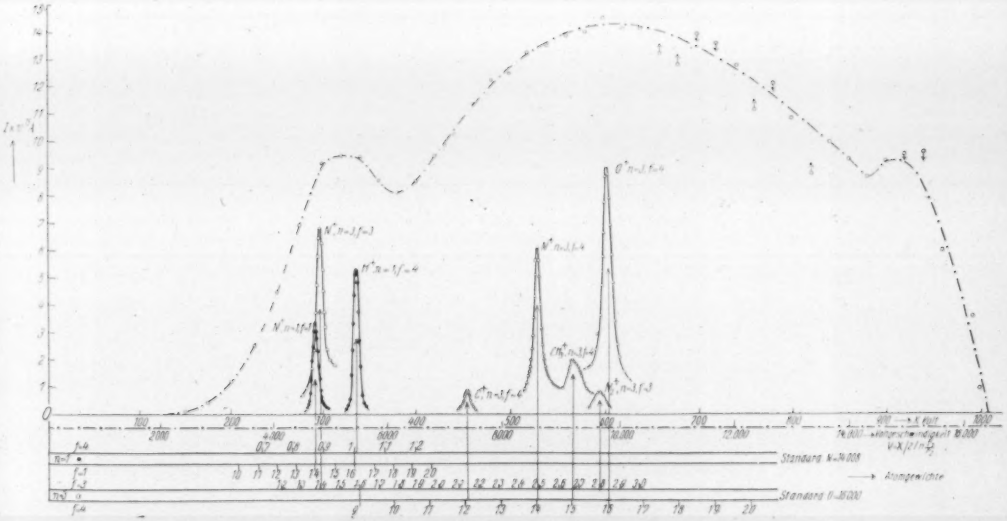

Standard N=34,008
Standard O=31,990
Ionenstrahlen

Fig. 2.

Geraden liegen müssen, muß einer derselben (S_1) von außerhalb des Hochvakuums verstellbar sein. Dies geschieht mit Hilfe einer Telephonmembran und der Mikrometerschraube (M-S).

Die Erzeugung der Kanalstrahlen erfolgte mit Hilfe der Wienschen Durchströmungsmethode. Mit der Öffnung V war über eine geeignete Kapillare ein großes Vorratsgefäß verbunden, das das zu untersuchende Gas bei einigen cm Druck enthielt. V stand durch sechs im Kreise angeordnete Löcher und Nuten hinter der Kathode (im Schnitt f–f sichtbar) mit dem Entladungsrohre in Verbindung. Durch die gegenüberliegende Öffnung P_4, die durch einen Hahn während des Betriebes gesperrt werden konnte, konnte das Rohr evakuiert werden. Eine Wasserkühlung (W-K) sorgte für die Kühlung des Glasschliffes. Um die Druckdifferenz zwischen Entladungsrohr und Hochvakuumraum aufrecht zu erhalten, ist ein Zwischenvakuum eingeschaltet, das durch die Gummiringe G_1 und G_2 gegen das Hochvakuum einerseits und das Entladungsrohr anderseits so abgedichtet ist, daß die Beweglichkeit des Schlitzes S_1 gewahrt bleibt. G_1 preßt gleichzeitig das Stück mit dem Kanal in den konischen Sitz bei G_2. Die Öffnungen P_3 und P_4 führen zur ersten, P_1 und P_2 zu einer zweiten vierstufigen Stahldiffusionspumpe. Die Strömungswiderstände der Kapillare und der beiden Kanalhälften K_2 und K_1 sind so bemessen, daß bei einem Drucke von 15 bis 25 cm Hg im Vorratsgefäß ein Druck von etwa $1 \cdot 10^{-2}$ mm Hg im Entladungsrohre, von etwa 10^{-4} mm Hg im Zwischenvakuum und 10^{-6} mm Hg im Hochvakuumteile hinter S_1 aufrechterhalten werden konnte. Der mit einem geeichten Ionisationsmanometer (bei I-M angeschlossen) gemessene Druck im Hochvakuumteile betrug tatsächlich einige 10^{-6} mm Hg, so daß für eine hinreichend lange mittlere freie Weglänge gesorgt ist.

Die nun folgenden Messungen und Rechnungen wurden gemeinsam mit Herrn R. Herzog durchgeführt, dem insbesondere auch der selbständige Ausbau des quarzkontrollierten Oszillators für die Wechselfelder der beiden Kondensatorpaare oblag. Der Oszillator lieferte außer der Grundfrequenz ν_0 ($\lambda_0 = 120{,}00$ m) noch die Frequenzen der Obertöne $f = 2, 3, 4$ und 6 mit einer Stärke von etwa 200 Volt. Die Hochfrequenzspannung, die den beiden Kondensatorpaaren in gleicher Phase zugeführt wurde, wurde genau in der Mitte geerdet. Die beiden Spannungshälften, die an den oberen resp. unteren Kondensatorplatten lagen, wurden durch zwei geeichte Röhrenvoltmeter gemessen und während der Messung ständig kontrolliert. Ebenso war die Spannung X am Radialfelde, die einer 1000 Volt-Akkumulatorenbatterie entnommen wurde, durch zwei Widerstände Ω_1 und Ω_2 in der Mitte geerdet.

Die Messungen geschahen in folgender Weise: Zunächst wurde bei geerdeten Kondensatoren und einer mittleren Spannung X am Radialfelde die Schlitzeinstellung vorgenommen. Es ergaben sich gut reproduzierbare steile Maxima der Intensität als Funktion der Schlitzstellung S_1. Sie werden theoretisch sehr gut wiedergegeben, wenn man nicht nur ein paralleles homogenes Strahlenbündel voraussetzt, sondern auch die schiefen Strahlen — sozusagen den Halbschatten — berücksichtigt. Eine bemerkenswerte Streuung durch Zusammenstoß mit restlichen Gasmolekeln findet also auf dem Wege S_1–S_3 nicht mehr statt.

Sodann wurde noch immer bei geerdeten Kondensatoren die Voltgeschwindigkeitsverteilung der vorhandenen Kanalstrahlen durch Veränderung der Spannung X gemessen. Da $\frac{mv^2}{2} = eV$ und $\frac{mv^2}{r} = eX$, ist die Voltgeschwindigkeit V gegeben durch $V = \frac{X}{2 \ln r_1/r_2}$, wo r den mittleren, r_1 den äußeren und r_2 den inneren Radius des Zylinderkondensators des Radialfeldes bedeuten. Den Typus einer solchen Kurve, wie deren viele in unserem Institut besonders von Miß M. Goyer gemessen wurden, zeigt die gestrichelte Kurve in Fig. 2 (s. Tafel X). Leider hat hier während der zweiten Hälfte der Messung die Hochspannung an der Röhre geschwankt. Die Richtung, in die die beobachteten Punkte nach den Röhrendaten verschoben gehören, zeigen die angebrachten Pfeile an. Später waren durch eine geeignete Stabilisierungsschaltung die Schwankungen der Röhrendaten kompensiert worden. Alle diese Kurven zeigen, da an die Röhre absichtlich eine fluktuierende Gleichspannung angelegt wird, eine breite Voltgeschwindigkeitsverteilung, wie sie hier gewünscht wird, da später bei einer gefilterten Geschwindigkeit v_0 möglichst viele Massen vorhanden sein sollen. Bemerkenswert ist ein breites Maximum (im vorliegenden Falle bei etwa 600 Volt Radialfeldspannung), das den sich nicht umladenden Ionen entspricht, und ein zweites Maximum (bei der halben Spannung), das von den Ionen, die im Kanal sich auf die doppelte Ladung aufladen, gebildet wird. Beachtenswert ist ferner der steile Abfall der gestrichelten Kurve, der die Scheitelspannung an der Röhre markiert (man könnte darauf eine Methode zur Messung hoher Spannungen gründen), und ein kleines Maximum kurz davor, das von den am Ende des Dunkelraumes gebildeten Ionen herrühren dürfte. Eines haben diese Messungen sofort ergeben, nämlich, daß es nicht

gleichgültig ist, welcher der beiden Bögen r_1, r_2 des Radialfeldes geerdet ist, da sich damit die ganze Kurve nach rechts oder links verschiebt. Die Ionen haben nämlich nach Verlassen des Schlitzes S_3 vor dem Eintritt in das Radialfeld gegen ein Streufeld anzulaufen, wenn die Verschiebung δ des Schlitzes S_3 gegen die Achse nicht Null und das Radialfeld nicht in der Mitte geerdet ist. Dieses Streufeld ist in erster Näherung gegeben durch $V_s = X\left(\frac{\delta}{r_1 - r_2} + \frac{\Omega_1}{\Omega_1 + \Omega_2} \cdot \frac{1}{2}\right)$, wo X die Spannung am Radialfelde und Ω_1 und Ω_2 die die Erdung besorgenden Widerstände sind.

Hierauf wurde an die Kondensatoren das Hochfrequenzfeld von der Frequenz $\nu = f \cdot \nu_0$ gelegt. Es ergibt sich dann für jede Masse ein scharfes Maximum, das von der verwendeten Oberschwingung f und der ungeraden Zahl n abhängt. Für die Ionen N^+, N_2^+, C^+ und CH_3^+ bestand die Füllung des Vorratsgefäßes aus Luft, für O^+ aus Sauerstoff und für H^+ aus einem Gemisch aus Wasserstoff + 10 Proz. Kohlensäure. Die Gestalt der Maxima entspricht durchaus der Smytheschen Theorie, nur sind sie flacher, da Smythe, wie erwähnt, ein paralleles, homogenes Bündel für ihre Berechnung zugrunde legt und die schief austretenden Strahlen nicht berücksichtigt. Im Idealfalle müßten alle im ursprünglichen Kanalstrahl vorhandenen Partikeln mit der Geschwindigkeit v_0 wiedergewonnen werden, d. h. wäre im Strahl nur eine Ionenart vorhanden, dann müßten die Maxima die gestrichelte Kurve berühren, vorausgesetzt, daß überall gleiche Röhrendaten verwendet wurden, was nur annähernd der Fall war. Die Tatsache, daß die Höhe der Maxima der jeweils vorherrschenden Ionenart einen beträchtlichen Bruchteil der betreffenden Ordinaten der Voltgeschwindigkeitsverteilungskurve ausmacht, beweist, daß, wenn nicht alle, so doch ein hoher Prozentsatz der Ionen mit der Geschwindigkeit v_0 wiedererhalten werden. Gleichzeitig wird daraus ersichtlich, daß die Aussteuerung des Bündels mit der Geschwindigkeit v_0 zwischen den Kondensatorpaaren keine vollständige war. Die Breite W der Aussteuerung ergibt sich auch, numerisch nach der Smytheschen Theorie berechnet, kleiner als die Blendenhöhe[1]).

Um die erreichte Genauigkeit abzuschätzen, ist noch folgendes zu beachten: Die vollständige Formel für die Berechnung der Isotopengewichte lautet:

$$\frac{m_0 \cdot M}{16e} \cdot \frac{4a^2 f^2 c^2}{\lambda_0^2 n^2} = X_0\left(\frac{1}{\ln r_1/r_2} + \frac{2\delta}{r_1 - r_2} + \frac{\Omega_1 - \Omega_2}{\Omega_1 + \Omega_2}\right),$$

wo m_0 die Masse des Sauerstoff-Isotopes O^{16}, $\frac{m_0}{16e} = F$ die Faradaysche Konstante der Elektrolyse, M das Isotopengewicht, X_0 den Spannungswert des Maximums bedeuten und die übrigen Größen die bereits erwähnte Bedeutung besitzen. Während sich die absoluten Gewichte der Atome wegen der verhältnismäßig ungenauen Kenntnis der Apparaturdaten (besonders des $\ln r_1/r_2$) nur fehlerhaft berechnen lassen, ist die Meßgenauigkeit der relativen Isotopengewichte und damit der Massendefekte eine sehr hohe. Die Isotopengewichte M sind bei sonst konstanten Daten den Spannungen X_0 exakt proportional und so genau wie diese, d. h. im Extremfalle wie 1 : 100000 meßbar, da der Fehler in der Konstanz der übrigen Größen noch um eine Zehnerpotenz kleiner gemacht werden kann. Ferner lassen sich durch einfache Umschaltung des Oszillators auf andere Oberschwingungen leicht und genau Massen miteinander vergleichen, die im Verhältnis der Quadrate der verwendeten Obertöne stehen (z. B. 1 : 16), da die Zahlen f sehr genaue ganze Zahlen sind, wie wir uns durch Aufnahme von Lissajou-Figuren überzeugen konnten. Vorausgesetzt ist dabei allerdings, daß beim Übergang von einer Geschwindigkeit zur anderen die Distanz D und damit im allgemeinen die Zahl n nicht geändert wird. Denn, wie eine Erweiterung der Smytheschen Theorie ergibt, hat ein Fehler in der Einstellung von D eine Änderung der gefilterten Geschwindigkeit v_0 zur Folge in der Weise, daß in erster Näherung:

$$\frac{\Delta D}{D_0} = 2\,\frac{\Delta v}{v_0} = \frac{\Delta X}{X_0}.$$

Bei den hier vorliegenden Messungen waren noch keinerlei Vorkehrungen für weitgehende Präzision, wie Konstanthaltung der Temperatur, Thermostat für den Kristall des Oszillators usw. getroffen. Auch waren selbst bei gleichem n die Maxima nicht durchweg mit gleichem D gemessen und mußten daraufhin korrigiert werden. Diese Korrektur läßt sich aber nur dann verwenden, wenn annähernd gleiche D verwendet wurden, da die obige Formel nur in erster Näherung gilt und ferner D noch mit einem kleinen additiven Fehler behaftet ist. Es muß daher für verschiedene n im Allgemeinen das Standardelement neu ausgemessen werden. Ferner standen nur bei zwei Maximis (N^+ $n = 1$, $f = 1$ und N^+ $n = 3$, $f = 3$) gleiche Widerstände Ω_1 und Ω_2 zur Erdung der Mitte von X zur Verfügung, während für die anderen Maxima zwei Widerstände, die sich wie 11 : 5 verhielten, verwendet werden mußten. Auch dafür mußten die betreffenden Spannungen korrigiert werden. Ferner ließe sich durch höhere

1) Die Berechnung von W kann sowohl aus der Gestalt der Maxima nach Formel (16), als auch nach Formel (9) der Arbeit von Smythe l. c. unter entsprechenden Annahmen über die Gestalt des Feldes erfolgen.

Aussteuerung resp. Übersteuerung eine Verengung der Maxima und entsprechend genauere Bestimmung von X_0 leicht erreichen. Trotzdem beträgt bereits bei diesen Messungen der Fehler bei keinem der gemessenen Ionen H, C, N, N_2 und O mehr als 2 Promille gegenüber den von R. T. Birge[1]) angegebenen besten Messungen dieser Isotopengewichte. Der Fehler muß sich aber noch auf den hundertsten Teil drücken lassen, was für die Bestimmung der Massendefekte von Wichtigkeit ist.

Zur Unterstützung und Kontrolle dieser Messungen haben auf meine Anregung die Herren H. Bondy und K. Popper ein zweites Massenspektrometer gebaut, indem sie eine Idee von Bartky und Dempster[2]) benützten. Bartky und Dempster berechnen nämlich, daß bei gleichzeitiger Einwirkung eines homogenen magnetischen und eines radialen elektrischen Feldes auf einen Strahl geladener Partikel, so zwar, daß die Ablenkung im elektrischen der im magnetischen Felde entgegenwirkt, sich sowohl Richtungs- als Geschwindigkeitsfokusierung an derselben Stelle erreichen läßt. Es müßte sich auf diese Weise eine weit größere Auflösung erzielen lassen, als mit dem einfachen Dempsterschen Apparate. Die Anordnung von Bondy und Popper zeigt die Fig. 3. Als Ionenquelle dient eine Siebanode, wie sie Murawkin[3]) verwendet hat, die ein Stückchen geschmolzenes Glas trägt. Auf der kurzen Strecke zwischen Anodenblech und erstem Schlitz werden die Ionen beschleunigt und betreten dann das elektrische Radialfeld, das sie nach außen abzulenken bestrebt ist. Das Magnetfeld, das normal zur Zeichenebene steht (die ganze Anordnung ist zwischen die Polschuhe eines kräftigen

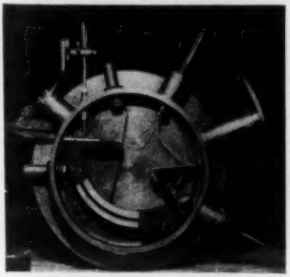


Fig. 3.

Elektromagneten eingebaut), bringt die Ionen an den zweiten Schlitz und an den Auffänger des Elektrometers. Die vorläufigen Messungen, die an Na^+ und K^+ vorgenommen wurden, weisen steile Maxima auf, für deren Auflösung bereits ein Kompensationsapparat zur Messung der Stärke des das Magnetfeld erzeugenden Stromes verwendet werden mußte, so daß auch diese Anordnung große Präzision erhoffen läßt.

Aus dem I. physikalischen Institut der Universität Wien.

1) R. T. Birge, Phys. Rev. Suppl. **1**, 1, 1929.
2) W. Bartky u. A. J. Dempster, Phys. Rev. **33**, 1019, 1929.
3) H. Murawkin, Ann. d. Phys. **8**, 203, 353 u. 974, 1931.

BESPRECHUNGEN.

H. Dingler, Der Glaube an die Weltmaschine und seine Überwindung. Gr.-8°. 48 S. Stuttgart, Ferd. Enke 1932. RM 2.50.

Unter Maschinenauffassung der Welt versteht Dingler die Auffassung, die in dem Kosmos eine einzige große, nach ewigen Gesetzen ablaufende Maschine sieht. Sie beruht nach ihm erstens auf falschen philosophischen Grundannahmen, vor allem auf einer irrigen Einstellung zur Welt, und zweitens beachtet sie nicht, daß die Naturgesetze keine in der Natur unabhängig von uns sitzende Gesetze sind, sondern Verfahrungsanweisungen, um die Welt verstehen und beherrschen zu können. So wären wir von der Weltmaschine durch die Dinglersche Theorie der Wissenschaft befreit. Aber diese Befreiung — gleichgültig auf welchem Wege — ist heute gar nicht mehr nötig.

Aloys Müller.

C. Drucker u. E. Proskauer, Physikalisch-Chemisches Taschenbuch. Bd. I. Kl.-8°. VIII u. 546 S. mit 292 Fig. u. 81 Tabellen. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1932. RM 27,50, geb. RM 29.—.

Die Verfasser haben mit diesem 1. Band ein höchst verdienstliches Unternehmen in Angriff genommen, das zweifellos allerseits dankbar begrüßt wird. Der handliche, trotz der gebotenen Raumbeschränkung sehr klar gedruckte und mit vielen Figuren versehene Band enthält kurze Darstellungen der wesentlichsten Tatsachen und Theorien aus folgenden physikalischen Teilgebieten, die für chemische Fragen von Bedeutung sind: A. Struktur der Materie, B. Optik, C. Elektrizität, D. Magnetismus. Die einzelnen, meist nur wenige Seiten langen Unterabschnitte sind von verschiedenen, besonders

sachverständigen Autoren bearbeitet. Angesichts dieser Vielzahl kleiner Beiträge verdient die Redaktionsarbeit besondere Erwähnung, die aus diesen Teilen ein ansprechendes, gut ausgeglichenes Ganze geformt hat. Von besonderer Wichtigkeit ist bei einem solchen Buche, das nicht nur einer ersten, raschen und zuverlässigen Orientierung, sondern auch als Wegweiser zu genauerer Belehrung dienen soll, die Auswahl der zitierten Originalarbeiten und der für eingehendere Belehrung am Schlusse jedes Beitrags empfohlenen Literatur. In manchen Beiträgen, die notwendig sehr ausgedehnte Gebiete umfassen, wären schon im Text vermehrte kurze Hinweise nützlich, in welchem der (oft recht zahlreichen) angeführten Bücher gerade über das angedeutete Teilgebiet die ausführlichere Auskunft bereitgestellt ist. Weitere kleine Wünsche sind: die Aufnahme der genaueren Gliederung der Artikel in das Inhaltsverzeichnis; eine Erweiterung des Sachregisters. Das ausgewählte Zahlenmaterial ist nach Stichproben recht zuverlässig. Das Taschenbuch wird nach Form und Inhalt sowohl dem Chemiker als dem Physiker helfen können, die Sprache der Schwesterwissenschaft besser zu verstehen; man möchte ihm wünschen, als stets aktuelles Dokument inniger Wechselbeziehungen und weitverbreitetes Hilfsmittel eine lebendige Entwicklung zu erleben. Hoffentlich wird der ziemlich hohe Preis der Erfüllung dieses Wunsches nicht im Wege sein. L. Ebert.

W. Walter Meißner, Chemischer Handatlas. Anorganische Chemie unter besonderer Berücksichtigung von Atomphysik und Atomchemie. Format 26 × 23 cm. XI u. 77 S., 60 Karten. Braunschweig-Berlin-Hamburg, G. Westermann 1932. Geb. RM 38.—.

Dieser Atlas ist technisch vorzüglich ausgestattet und stellt das Ergebnis einer großen und hingebenden Arbeit dar. Wie weit sich eine derart ausgearbeitete graphische Vermittlung chemischer Tatsachen durchsetzen wird, mag die Zukunft lehren. Nach meinem Eindruck ist, so deutlich einige Karten gewisse grundlegende Beziehungen wiedergeben, doch in anderen Karten die Grenze der Belastung einzelner Elemente mit graphischen Symbolen merklich überschritten (z. B. Karte 32, 39, 43). Im Text bemüht sich der Verfasser stets die neueste Entwicklung zu berücksichtigen, was zweifellos anregend, aber doch auch — wegen der Schwierigkeiten einer kritischen Würdigung — etwas riskant ist. Reichhaltige Register erleichtern die Ausnützung des sehr ausgedehnten Materials, das auch für den Physiker viel Interessantes enthält, besonders bezüglich der physikalischen Eigenschaften der Elemente, deren graphische Zusammenfassung auch für Unterrichtszwecke von Wert sein dürfte. L. Ebert.

W. Heisenberg, Les principes physiques de la théorie des Quanta. Traduit de l'allemand par MM. B. Champion et C. Hochard. Préface de M. Louis de Broglie. Paris, Gauthier-Villars et Cie. 1932. Frcs. 40.—.

Das Buch ist eine sorgfältig ausgeführte Übersetzung der bekannten deutschen Ausgabe (vgl. diese Zeitschr. **32**, 875, 1931), eingeleitet durch einige der Bedeutung des Werkes gewidmete Worte von L. de Broglie.

Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. Herausgegeben von der Deutschen Chemischen Gesellschaft, bearbeitet von R. J. Meyer und Erich Pietsch. Systemnummer 58: Kobalt. Teil A: Das Element und seine Verbindungen ausschließlich der Ammine. Lieferung 2. 8. Aufl. XVI und 281 S. mit 13 Abb. Berlin 1932. Verlag Chemie G. m. b. H. RM 48.—, Subskr. RM 42.—.

Diese Lieferung enthält alle Verbindungen des Kobalts mit Ausnahme der Ammine, die ja in einem gesonderten Teil B von berufener Feder abgehandelt wurden. Wir haben wieder eine wohlgeordnete Sammlung chemischer und physikalischer Angaben über eine besonders reiche Stoffklasse vor uns. Auch der Band Kobalt ist nunmehr erfreulicherweise abgeschlossen. G. M. Schwab.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Gestorben: Der frühere Professor der medizinischen und physiologischen Chemie an der Universität Upsala (Verfasser eines sehr verbreiteten Lehrbuchs der physiologischen Chemie) Dr. Olof Hammarsten, der ord. Professor der Mineralogie und analytischen Chemie an der Universität Genf Dr. Louis Duparc.

Nachtrag zum Vorlesungsverzeichnis für das Wintersemester 1932/33.

Technische Hochschule Braunschweig. Lübcke: Akustik von Gebäuden und Schallstrahlung, 14tägig, 2; Technische Elektrotechnik 1: Gleichrichter und Ventile, 14tägig, 2; Technisch-physikalische Arbeiten im Laboratorium, nach Vereinbarung.

Technische Hochschule Hannover. Hase: Praktikum für Wärmetechnik, 3; Ausgewählte Kapitel der Wärmemeßtechnik, 1; Anleitung zu selbständigen Arbeiten für Wärmemeßtechnik, 6.

Berichtigung.

Die letzte Gleichung unserer Arbeit muß richtig heißen (diese Zeitschr. **33**, 773)

$$H_{c,g} - H_{0,0} + \frac{1}{2!}\frac{\partial^2 H}{\partial x^2}\left(x^2 - \frac{1}{2}y^2\right) + \frac{1}{4!}\frac{\partial^4 H}{\partial x^4}\left(x^4 - 3x^2y^2 + \frac{3}{8}y^4\right) + \frac{1}{6!}\frac{\partial^6 H}{\partial x^6}\left(x^6 - \frac{15}{2}x^4y^2 + \frac{45}{8}x^2y^4 - \frac{5}{16}y^6\right) + \cdots$$

und ebenso der Ausdruck für die Flächen gleicher Streuung in erster Näherung

$$x^6 - \frac{15}{2}x^4y^2 + \frac{45}{8}x^2y^4 - \frac{5}{16}y^6 = \text{konst.}$$

A. Bühl und F. Coeterier.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. P. Debye in Leipzig. — Verlag von S. Hirzel in Leipzig.
Druck: Bibliographisches Institut AG., Leipzig.